N° d'Enregistrement
au C. N. R. S.

THÈSE

DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VII

par

STAVROS VOLIOTIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la thèse :

ÉTUDE STRUCTURALE DES CARBONATES COMPLEXES DE CÉRIUM ET DE THORIUM

Soutenue le **1975 devant la Commission d'Examen**

MM.	J. WYART	*Président*
	H. CURIEN	*Examinateurs*
	J. FAUCHERRE	
Mlle	F. FROMAGE	
MM.	A. RIMSKY	
	J.M SAVEANT	

N° d'Enregistrement
au C. N. R. S.

THÈSE

DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VII

par

STAVROS VOLIOTIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la thèse :

ÉTUDE STRUCTURALE DES CARBONATES COMPLEXES DE CÉRIUM ET DE THORIUM

Soutenue le **1975 devant la Commission d'Examen**

MM.	J. WYART	*Président*
	H. CURIEN	*Examinateurs*
	J. FAUCHERRE	
Mlle	F. FROMAGE	
MM.	A. RIMSKY	
	J.M. SAVEANT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Rena et Valia

Atome (D'après Démocrite "Ατομο)

"Ατομο - l'infiniment petit insécable

ou - l'être

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544725_0041

Le présent travail est le fruit d'une collaboration étroite entre le laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université Paris 6 et le laboratoire de Chimie Minérale de l'Université Paris 7.

Que cette thèse porte témoignage de ma profonde gratitude envers Monsieur le Professeur J.FAUCHERRE pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et l'honneur qu'il m'a fait en me confiant un poste d'enseignement.L'intérêt qu'il a porté à ce travail, ses conseils et la chaleur qu'il a bien voulu donner à nos rapports ont constitué pour moi un encouragement constant.

Monsieur le Professeur J.WYART,membre de l'Institut, en tant que Directeur du laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,a bien voulu me faire profiter de sa grande expérience et m'ouvrir les portes de son laboratoire et des moyens d'investigation exceptionnels qu'il contient.Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et qu'il sache combien je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce Jury.

Que Monsieur le Professeur H.CURIEN,Délégué Général à la Recherche Scientifique et Technique,qui a accepté, malgré sa lourde charge,d'examiner mon travail et d'en juger les résultats,trouve ici l'expression de mon extrême reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur J.M.SAVEANT,de l'Université Paris 7,qui a bien voulu accepter de participer à ce Jury.

Je voudrais rendre un hommage particulier à Monsieur A.RIMSKY,Maître de Recherche au CNRS,intervenant en sa double qualité de physicien et,s'il me permet d'ajouter, d'ami fidèle.Il a suivi pas à pas,avec un enthousiasme permanent et un acharnement communicatif,le cheminement de mes travaux.Qu'il sache bien que je mesure profondément la valeur de sa collaboration.

La présence dans ce Jury de Mlle F.FROMAGE,Professeur à l'Université de Reims,témoigne des liens étroits qui existent entre notre laboratoire et le laboratoire de Chimie de Coordination qu'elle dirige.Ces liens ont permis de fructueuses comparaisons entre les structures de composés solides que nous avons étudiés et les propriétés de leur solutions.Je voudrais rendre un hommage reconnaissant à son esprit de collaboration.

Je n'aurai garde d'oublier ici tous les collègues et amis dont la présence,l'affection et l'aide ont constitué le cadre quotidien de ma recherche,tout particulièrement mon collègue R.VIE le SAGE qui a bien voulu corriger mon manuscrit et m'encourager de sa fraternelle amitié.Je citerai aussi Mme J.DERVIN et MM R.CHEVALIER,B.BACHET,F.CESBRON , N.Q.DAO et A.LIFCHITZ qui,à des titres divers,sont intervenus dans l'élaboration de ce travail.

Mademoiselle C.BUSSIERE,du laboratoire de Chimie Minérale,a eu la tache délicate de dactylographier ce texte,je la remercie pour son aimable collaboration.

TABLES DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

CHAPITRE I. - Généralités 3

I - 1. Préparation des cristaux 3
I - 2. Etude radiocristallographique préliminaire 5
I - 3. Techniques et méthodes 7

CHAPITRE II. - Structure cristalline et moléculaire du "Pentacarbonatocérate de Guanidine tétrahydraté", $\left[C(NH_2)_3\right]_6\left[Ce(CO_3)_5\right].4H_2O$.

I. ETUDE EXPERIMENTALE 8

I - 1. Morphologie des cristaux 8
I - 2. Données cristallographiques 8

II - ETUDE STRUCTURALE 9

II - 1. Détermination de la structure 9
II - 2. Description et discussion de la structure 11
II - 2.1. Environnement de l'atome lourd, cérium 17
II - 2.2. Les groupes carbonates 17
II - 2.3. Les groupements guanidines 17
II - 2.4. Les molécules d'eau 19

CHAPITRE III. - Structure cristalline et moléculaire du "Pentacarbonatothorate de Guanidine tétrahydraté", $\left[C(NH_2)_3\right]_6\left[Th(CO_3)_5\right].4H_2O$.

I. ETUDE EXPERIMENTALE 35

I - 1. Morphologie des cristaux 35
I - 2. Données cristallographiques 35

II - ETUDE STRUCTURALE 37

CHAPITRE IV. - Structure cristalline et moléculaire du "Pentacarbonatothorate de sodium dodécahydraté", $Na_6\left[Th(CO_3)_5\right].12\ H_2O$.

I. ETUDE EXPERIMENTALE

I - 1. Morphologie des cristaux..... 58
I - 2. Données cristallographiques..... 58

II. ETUDE STRUCTURALE 60

II - 1. Détermination de la structure..... 60
II - 2. Description et discussion de la structure..... 60
II - 2.1. Environnement de l'atome lourd, thorium..... 66
II - 2.2. Les groupes carbonates..... 69
II - 2.3. Environnement du sodium..... 69
II - 2.4. Les molécules d'eau..... 69

CHAPITRE V. - Structure cristalline et moléculaire 83
du "Pentacarbonatocérate de sodium do-
décahydraté", $Na_6\left[Ce(CO_3)_5\right].12\ H_2O$.

I. ETUDE EXPERIMENTALE 83

I - 1. Morphologie des cristaux 83
I - 2. Données cristallographiques 83

II. ETUDE STRUCTURALE..... 84

CHAPITRE VI.- Discussion générale..... 100

I. Polyèdres moléculaires de coordinance élevée.Etude des géométries idéales.
II. Structures de composés de coordination possédant une géométrie idéale.Données bibliographiques.
III. Intérprétation de nouvelles structures à atome central décacoordiné.
IV. Corrélation entre les structures et les propriétés physicochimiques.
IV.-1.Les propriétés physicochimiques des composés de structures connues.
IV.-2.Hypothèse sur la structure des composés voisins de propriétés physicochimiques connues.
CONCLUSION 109

INTRODUCTION

L'étude structurale des pentacarbonatocérates et thorates de guanidine ou de sodium entre dans le cadre d'une étude générale sur la constitution et la stabilité des carbonates complexes en solution et à l'état solide, entreprise dans notre laboratoire depuis dix ans. Cette étude a porté sur les complexes carbonatés de Be^{2+}, UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Sc^{2+}, Y^{3+}, Zr^{2+}, Hf^{2+}, Th^{4+}, Ce^{4+} et l'ensemble des 14 lanthanides. Elle fut menée à bien par Faucherre et col. (1964, 1966), Fromage et col. (1967, 1969), Fromage (1969), Dervin et col. (1973, 1974), Dervin (1967), Taravel et col. (1971, 1973) et Fiorina et col. (1974).

Les carbonates complexes de thorium et de cérium ont été préparés récemment au laboratoire (Dervin et col. 1973 et Voliotis et col. 1972). Ils constituent une série homogène de formules : $\left[M(CO_3)_5\right]^{6-}$, $\left[M(CO_3)_4\right]^{4-}$ et $\left[M(CO_3)_3\right]^{2-}$ où M = Th ou Ce, le cation associé pouvant être Na^+, K^+ ou $\left[C(NH_2)_3\right]^+$, le nombre de molécules d'eau de cristallisation ou de constitution variant avec la nature du cation et le nombre de groupements CO_3 liés à l'atome central.

Plusieurs questions se posent au sujet de cette série de composés : y a-t-il variation, d'un complexe à l'autre, du degré de coordination de l'élément central ? Quel est le type de liaison (monodenté, bidenté ou ponté) adopté par le groupement CO_3 avec l'atome central ? Quelle est l'incidence du remplacement du cation Na^+ ou K^+ par l'ion guanidinium sur la structure cristalline, sur la configuration de l'anion complexe, sur le mode de liaison des groupements CO_3 ? Quel est le rôle des molécules d'eau ? Existe-t-il des liaisons $M\text{-}OH_2$? Quelle est l'influence des ponts hydrogène sur les liaisons $M\text{-}OCO_2$? Les liaisons hydrogène ont-elles une incidence sur la stabilité de l'anion complexe $\left[M(CO_3)_5\right]^{6-}$? Existe-t-il une relation entre la structure des composés solides et leur solubilité, leur réactivité en solution (Dervin & Faucherre, 1973) ? Telles sont les motivations de notre étude structurale.

Au-delà de ces préoccupations, il faut souligner l'intérêt de cette étude structurale en géochimie. Les carbonates complexes de Th, Ce, Zr, Hf et lanthanides sont, en effet responsables de la migration de ces ions au cours de l'altération, ils sont aussi probablement responsables de leur implantation, à la fin de la différenciation magmatique.

La grande dimension de ces complexes interdit, en effet, leur incorporation dans les sites des silicates majeurs et les condamne à rester dans le magma liquide jusqu'à l'ultime phase de la cristallisation. C'est ainsi que Th, Ce, Zr, Hf et les lanthanides seront des traceurs géochimiques de choix (Treuil et Varet, 1973). On conçoit donc que la connaissance de la structure, du mode de liaison des atomes et des constantes de stabilité des carbonates complexes puisse constituer un guide précieux pour comprendre les causes fondamentales des observations géologiques sur le terrain.

CHAPITRE I

GENERALITES

I - 1. Préparation des cristaux

On ajoute très lentement jusqu'à début de cristallisation persistante une solution 1M de nitrate de thorium ou de cérinitrate ammoniacal ($Ce(SO_4)_2$ solide dans le cas du complexe de guanidine plus soluble que celui de sodium), à de solutions de carbonate ou d'hydrogénocarbonate de sodium ou de quannidinium agitées fortement. Quelles que soient les concentrations (supérieures à 0,3M) en CO_3^{2-} ou HCO_3^-, on obtient toujours plus ou moins rapidement les pentacarbonates cristallisés. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec une solution très diluée de CO_3^{2-} et séché à l'air. Les sels complexes ainsi obtenus ont la composition suivante, consignée dans le Tableau 1.

Le thorium est dosé par l'EDTA 10^{-1}M à pH compris entre 1 et 2 en présence de xylénol orange (Körbl, Pribil & Emr, 1957), et Ce^{4+} par Fe^{2+} en milieu acide en présence d'O-phénantroline ferreuse. Le dosage du sodium a été effectué par spectrophotométrie de flamme, celui de la guanidine en déterminant la teneur en azote à l'aide de la méthode classique de Dumas. Le dosage de l'eau a été réalisé par thermogravimétrie et celui des carbonates à l'aide d'une technique analogue à la méthode de Zerewetinoff, qui consiste à mesurer du volume de CO_2 dégagé en présence d'un excès de H_2SO_4 0.2 N. La solution obtenue est dosée en retour par KOH 0.1 N à titre de vérification et en vue de déterminer éventuellement la présence de groupements OH dans le complexe. Dans le cas du cérium, le dosage en retour doit être effectué en présence d'EDTA pour éviter la précipitation de l'hydroxyde cérique.

La stabilité des composés varie en fonction de la concentration en carbonate :

- $\left[C(NH_2)_3\right]_6\left[Th(CO_3)_5\right].4H_2O$,

En milieu CO_3^{2-}, le complexe est stable dans un domaine de concentration x en carbonate, compris entre : $0.25M<x<2M$, et

COMPOSE	% CO_2	% Th ou Ce	% H_2O	% N ou Na	$\frac{[CO_3^{2-}]}{[Th] \text{ ou } [Ce]}$
$[C(NH_2)_3]_6[Th(CO_3)_5].4H_2O$	Théo : 23.82	24.06	7.46	26.13	5.03
	Exp : 23.01	24.11	7.22	26.00	
$[C(NH_2)_3]_6[Ce(CO_3)_5].4H_2O$	Théo : 25.22	16.05	8.25	28.90	4.98
	Exp : 25.60	16.50	7.01	28.40	
$Na_6[Th(CO_3)_5].12H_2O$	Théo : 24.83	26.18	24.38	15.57	4.94
	Exp : 24.40	26.00	24.00	15.10	
$Na_6[Ce(CO_3)_5].12H_2O$	Théo : 27.70	17.64	27.60	17.37	4.96
	Exp : 27.50	17.70	26.80	17.25	

Tableau I. Composition des thori et céri pentacarbonates étudiés.

en milieu HCO_3^- pour 0,15 M < x' < 2 M.

- $\left[C(NH_2)_3\right]_6 \left[Ce(CO_3)_5\right].4H_2O$,

en présence de CO_3^{2-} le complexe est stable pour 0.15 M<x<1.2 M et en présence de HCO_3^- pour 0.20 M<x'< 1,2 M.

- $Na_6\left[Th(CO_3)_5\right].12H_2O$,

le complexe est stable dans un milieu CO_3^{2-} pour 0.3 M<x<2M et 0.15 M<x'<2 M dans un milieu HCO_3^-.

- $Na_6\left[Ce(CO_3)_5\right].12H_2O$,

le composé est stable dans un domaine 0,25 M<x<2 M en milieu CO_3^{2-}.

I - 2. Etude radiocristallographique préliminaire

L'étude du faciès a été effectuée au microscope polarisant et au goniomètre optique à deux cercles NEDINSCO. Les faces bien formées des cristaux nous ont permis d'avoir une bonne précision des mesures de l'ordre de 0.20°.

L'étude radiocristallographique élémentaire a été effectuée à l'aide d'une chambre photographique de Weissemberg et d'une chambre de précession.

Le test de piézoélectricité a été réalisé.

Les mesures de la densité ont été faites à température ambiante par picnométrie, avec le benzène comme liquide d'immersion.

Cette étude nous a permis d'établir l'isomorphisme entre les pentacarbonato cérate et thorate de guanidine monocliniques d'une part, les pentacarbonato cérate et thorate de sodium triclinique d'autre part.

Dans le tableau 2 sont donnés les paramètres des mailles cristallines des composés étudiés.

COMPOSE	a	b	c	α	β	γ	dm	dc	Z	Groupe spatial
$[C(NH_2)_3]_6[Th(CO_3)_5].4H_2O$	16.15 Å (3)	16.70 Å (3)	13.23 Å (3)	90.00°	90.00°	108.41° (22)	1.94 $\frac{gr}{cm^3}$	1.92 $\frac{gr}{cm^3}$	4	Bb
$[C(NH_2)_3]_6[Ce(CO_3)_5].4H_2O$	16.05 (3)	16.63 (3)	13.14 (3)	90.00	90.00	108.10 (22)	1.63	1.69	4	Bb
$Na_6[Th(CO_3)_5].12H_2O$	9.60(2)	9.92(2)	13.64 (3)	90.47 (18)	104.38 (21)	95.52 (19)	2.31	2.35	2	$P\bar{1}$
$Na_6[Ce(CO_3)_5].12H_2O$	9.53(2)	9.84(2)	13.58 (3)	90.46 (18)	104.50 (21)	95.42 (19)	2.13	2.10	2	$P\bar{1}$

Tableau 2. Paramètres radiocristallographiques élémentaires des composés étudiés.

I - 3. Techniques et méthodes

L'enregistrement des intensités de la moitié de la sphère réciproque a été effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles, Philips PW 1100, équipé d'un monochromateur à lame de graphite pyrolitique, avec la longueur d'onde du molybdène ($\lambda M_o k\bar{\alpha}$=0.7107), dans un domaine $\theta°$ maximum de 35°. L'angle de balayage en $\theta°$ était de 0.30°, pour les proches harmoniques, à 0,58°, pour les lointaines, de part et d'autre de chaque réflexion. La vitesse d'intégration des mesures était de 2° par minute pour chaque intensité. L'ouverture de la fente à l'entrée du compteur était de 1.00. Trois réflexions de référence ont été mesurées sans filtre toutes les 60 minutes.

Une statistique sur un certain nombre de réflexions (200-300) a été faite pour estimer le fond continue sans le mesurer ensuite. Toutes les intensités mesurées indépendantes répondant au critère $I>2\sigma(I)$ ont été retenues pour la détermination des structures, après corrections de Lorentz et polarisation et sans tenir compte des effets d'absorption et d'extinction. Une correction complète a été effectuée pour la dispersion anomale du cérium $\Delta f"$=3.2 et du thorium $\Delta f"$=8.0 pour $\lambda M_o k\bar{\alpha}$=0.7107 (International tables for x-ray crystallography, 1962).

L'information ainsi collectée et afin d'éliminer les effets de diffraction, nous avons utilisé un apodiseur et négligé dans un premier stade la forme réelle des atomes. Les calculs ont été menés à l'aide d'une chaîne de programmes utilisant l'algorithme de Cooley et Tukey (1965) et Lifchitz (1974), et réalisés sur l'ordinateur I.B.M. 370/168 au CIRCE, Orsay, France.

CHAPITRE II

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU "PENTACARBONATOCERATE DE GUANIDINE TETRAHYDRATE", $[C(NH_2)_3]_6\ [Ce(CO_3)_5].4H_2O$

I - ETUDE EXPERIMENTALE

I - 1. Morphologie des cristaux

Les cristaux jaunes ont la morphologie d'une bipyramide hexagonale, de la classe monoclinique 2/m. Le faciès est centrosymétrique (CHAP.III, I - 1).

I - 2. Données cristallographiques

Les rayons X montrent une symétrie monoclinique, avec un réseau face centré en B. Les lois d'extinction systématiques observées pour les réflexions hkl sont h+l=2n+1, pour hk0 k=2n+1 et pour 00l l=2n+1, les groupes spatiaux possibles sont B2/b ou Bb. L'effet de piézoélectricité très fort démontre l'absence d'un centre de symétrie, imposant le groupe Bb dans la classe m. Les paramètres de la maille choisie sont :

a = 16.05 (3) Å	M = 872.2
b = 16.63 (3) Å	Z = 4
c = 13.14 (3) Å	V = 3397 Å^3
γ = 108.10 (22)°	Dc=1.69 gr/cm^3
Groupe spatial Bb	Dm=1.63 gr/cm^3

Le plan miroir est normal à la direction $\vec{c}$ du cristal (première description).

La mesure des 7092 réflexions indépendantes a été effectuée sur un diffractomètre à quatre cercles, jusqu'à θ° maximum de 30° avec le rayonnement du molybdène (λMo K$\bar{\alpha}$ =0.7107). La correction d'absorption n'a pas été effectuée. L'information collectée dans une demi-sphère réciproque, pour tenir compte de la dispersion anomale du cérium ($\Delta f"$=3.2), a été suffisante pour déterminer sans ambiguïté la structure. Cependant le rapport signal sur bruit, pour ce cristal, n'a pas été suffisamment important. Ceci est essentiellement la conséquence de la petite dimension de l'échantillon étudié. Cette particularité se traduit

par une élimination des réflexions mesurées inférieures à l'estimation du double du bruit de fond. Cela nous a conduit à ne conserver que 4058 plans sur les 7092 mesurés, d'où la subsistance d'une certaine imprécision sur les résultats.

II - ETUDE STRUCTURALE

II - 1. Détermination de la structure

L'interprétation de la fonction de Patterson, où les pics dûs aux vecteurs Ce-Ce se distinguent nettement, nous a permis de placer les atomes de cérium. En attribuant les phases déterminées par la position du cérium aux amplitudes des facteurs de structures mesurés, nous avons calculé une densité électronique.

Afin d'éliminer les effets de diffraction, il a été nécessaire d'utiliser un filtre passe-bas, ou apodiseur, le processus étant accéléré en négligeant la forme réelle des atomes que nous avons considérés comme ponctuels, avec un poids proportionnel à leur numéro atomique. Nous avons mené le calcul de la densité électronique à l'aide d'une chaîne de programmes utilisant l'algorithme de Cooley & Tukey (1965), et Lifchitz (1974).

La méthode de visualisation de la densité électronique et l'apport dans le calcul des phases des nouveaux atomes découverts à chaque étape, nous a permis, en cinq essais, de déterminer la totalité du contenu atomique de la maille en position et en nature. Sur la Fig. 1 donnant l'aspect d'une section de la densité au niveau $y=\frac{1}{2}$ passant au voisinage de l'atome lourd de cérium nous distinguons clairement le groupement CO_3. Grâce à l'application du filtre apodiseur, il n'y a aucune déformation des atomes d'oxygène distants de 2.5 Å environ de l'atome lourd.

Le relevé des coordonnées atomiques effectué sur ces cartes a servi de point de départ pour réaliser un calcul d'affinement classique par moindre carré tenant compte de la dispersion anomale du cérium.

Remarquons que les coordonnées relevées sur les cartes de densité électronique obtenues après élimination des effets de fin de série, n'ont été modifiées par le programme d'affinement que de manière minime. Ceci a été pour nous une expérience

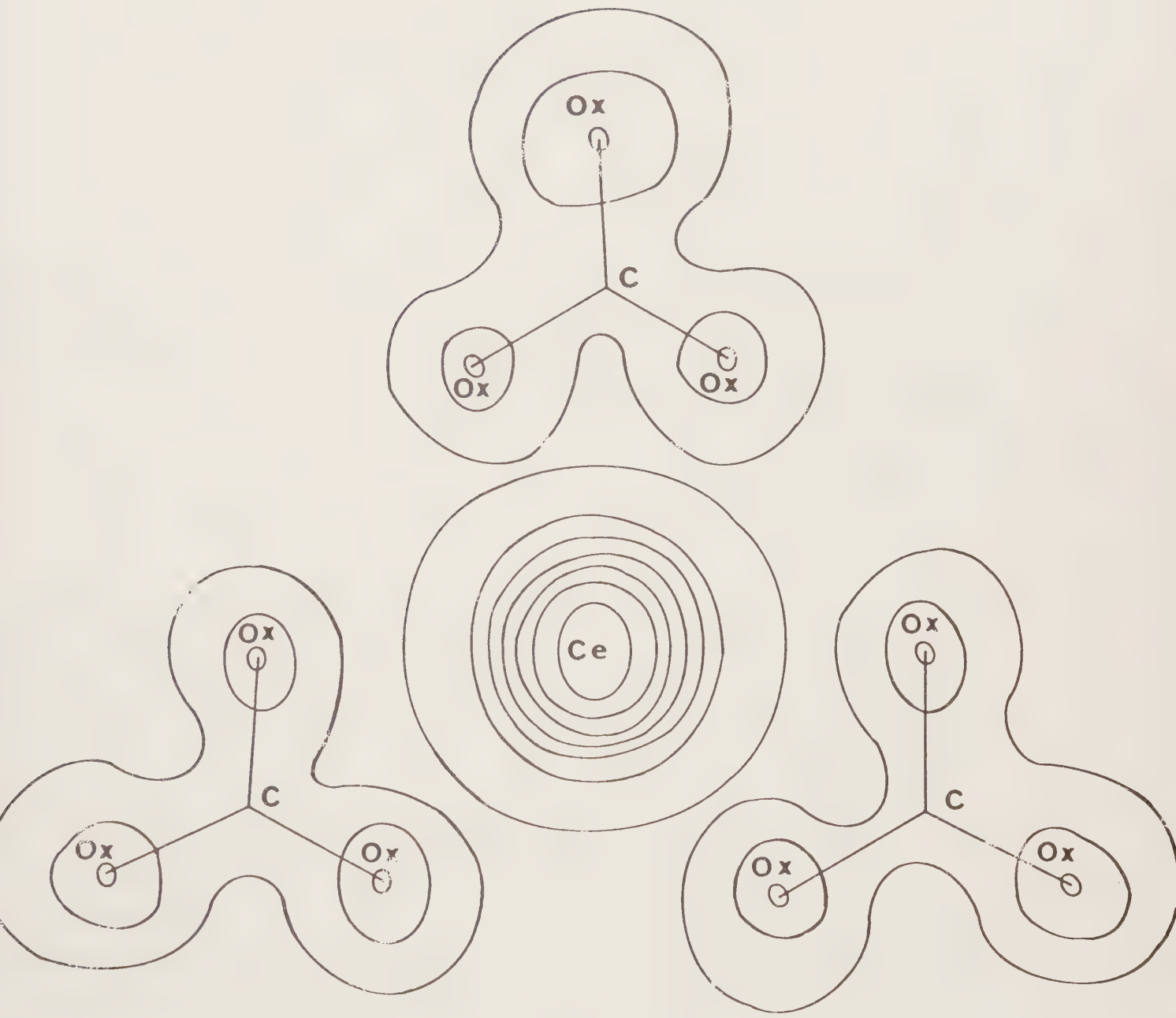

Figure 1.Reconstitution de la densité électronique au voisinage du cérium,mettant en évidence les groupes CO_3.

intéressante, car elle confirme bien qu'il faut effectuer le calcul de densité électronique de manière rigoureuse et la traiter comme une image, les filtres apodiseurs jouant un rôle essentiel. De plus, et c'est un fait important, la morphologie de ces cristaux est centrée (classe 2/m), et nous ne pouvons pas disposer d'un repère physique de l'orientation du trièdre de référence. L'affinement fournissant au-delà de R = 0.10 des valeurs négatives pour certains coefficients d'agitation thermique, nous avons changé l'orientation du trièdre de référence. Il a alors été possible, avec des coefficients de température tous positifs, d'obtenir un coefficient de validité des cristallographes et une corrélation réduite valant respectivement :

$$R = \frac{\Sigma \left| F_o - Fc \right|}{\Sigma \left| F_o \right|} = 0.072 \qquad \text{et} \qquad Rky = \frac{\Sigma \left| F_o . Fc \right|}{\sqrt{\Sigma \left| F_o \right|^2 . \Sigma \left| Fc \right|^2}} = 0.9962$$

Les coordonnées atomiques, ainsi que les facteurs de température anisotrope avec leurs écarts-types sont donnés dans le Tableau 3. Tous les calculs ont été réalisés au centre interdisciplinaire de calcul électronique du CNRS (CIRCE) à Orsay (France).

II - 2. Description et discussion de la structure

Les anions $\left[Ce(CO_3)_5\right]^{6-}$, constituant un assemblage compact, sont situés aux sommets d'un réseau face centré dont les paramètres sont ceux du cristal. En considérant la translation du réseau suivant $\vec{z}$ les anions occupent les sommets d'un octaèdre de côtes respectives $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ (Fig. 2). Les cations guanidines, considérés comme groupes ponctuels centrés sur le carbone, sont assemblés trois par trois et forment deux triangles antiparallèles (g(1)g(2)g(4) et g(3)g(5) g(6)) aux niveaux respectifs $\frac{1}{2}$ et 1 pour constituer un octaèdre. La guanidine g(4) d'un triangle est liée à la guanidine g(5) d'un autre triangle par les molécules d'eau situées au niveau $\frac{1}{2}$. Le tout se place à l'intérieur de l'octaèdre

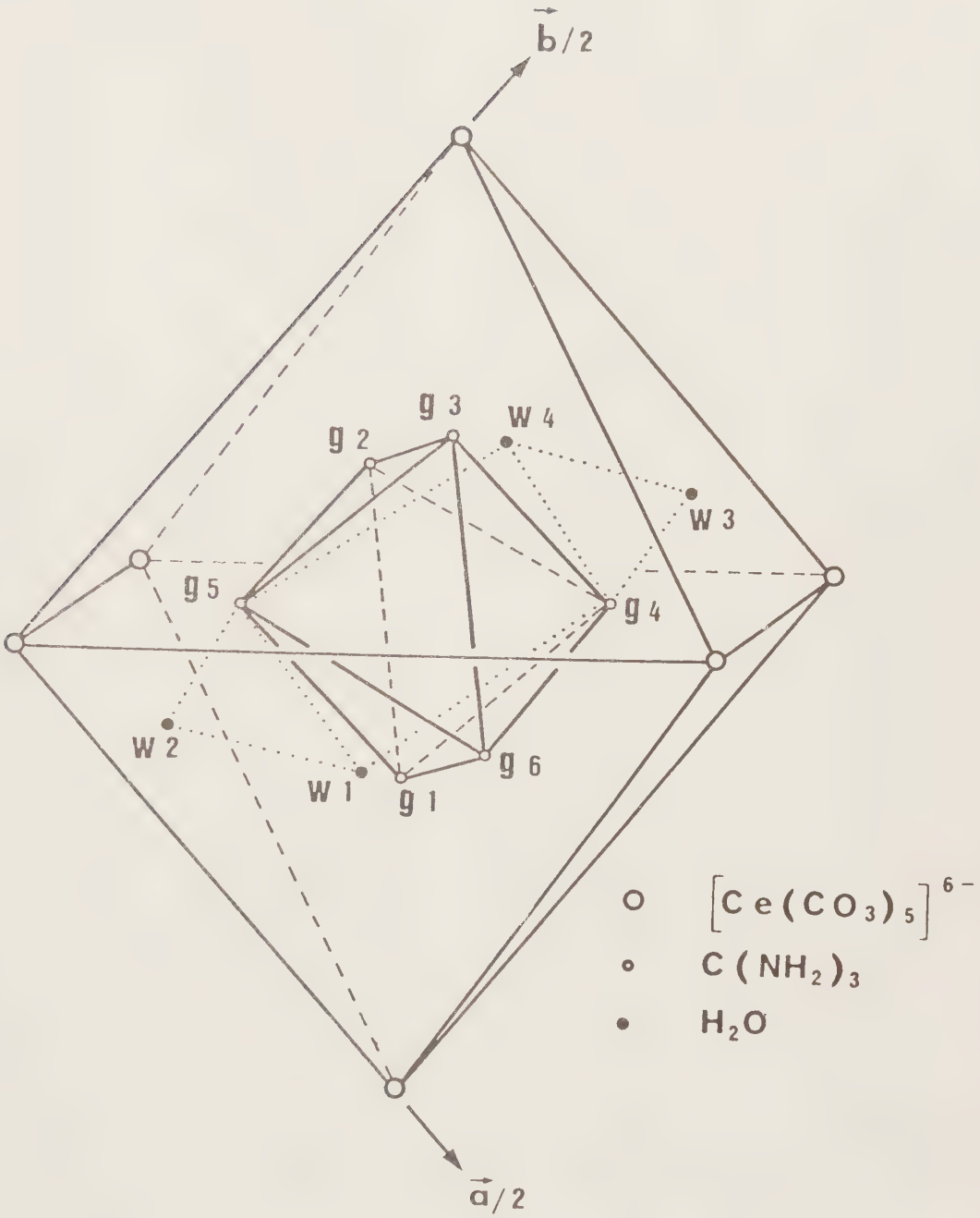

Figure 2.Représentation de la structure,schématisée par l'assemblage compact des anions $\left[Ce(CO_3)_5\right]^{6-}$, situés aux sommets d'un octaèdre,et centré par l'assemblage octaédrique des guanidines et des molécules d'eau.

Atome	X	Y	Z
Ce	5000(0)	5000(0)	2742(1)
C(1)	4382(11)	4633(9)	3704(17)
C(2)	4975(14)	4897(9)	574(9)
C(3)	6723(16)	5515(12)	3762(20)
C(4)	4940(11)	3264(10)	2924(10)
C(5)	4932(11)	6716(10)	2672(14)
C(6)	3221(14)	1270(10)	3861(21)
C(7)	1214(12)	2464(16)	5368(22)
C(8)	1815(12)	3932(9)	1084(13)
C(9)	3621(12)	3484(13)	6197(19)
C(10)	1197(11)	1449(18)	8722(20)
C(11)	3952(11)	2541(16)	9677(22)
O(1,1)	2648(9)	4458(8)	4151(11)
O(1,2)	3435(8)	4560(7)	2783(14)
O(1,3)	4007(10)	5020(11)	4186(13)
O(2,1)	4398(8)	4476(8)	1036(11)
O(2,2)	4948(12)	5070(12)	-410(7)
O(2,3)	5708(9)	5408(8)	1119(10)
O(3,1)	5894(10)	5072(9)	4257(12)
O(3,2)	6614(8)	5670(7)	2813(15)
O(3,3)	7454(9)	5766(7)	4214(12)
O(4,1)	5645(8)	3887(9)	2254(16)
O(4,2)	4447(11)	3512(10)	3301(15)
O(4,3)	4970(14)	2538(11)	2875(11)
O(5,1)	5396(11)	6408(12)	3464(15)
O(5,2)	4514(8)	6180(11)	2210(18)
O(5,3)	5070(10)	7498(10)	2581(8)

Tableau 3. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($x10^4$). Les écarts types sont donnés entre parenthèse.

Atome	X	Y	Z
W(1)	2941(19)	1310(19)	6681(25)
W(2)	1414(13)	124(12)	6703(20)
W(3)	3700(15)	44(13)	1725(20)
W(4)	1934(12)	3648(12)	8447(16)
N(6,1)	3159(13)	1669(16)	3048(15)
N(6,2)	3967(14)	1384(14)	4407(21)
N(6,3)	2488(20)	481(19	4303(23)
N(7,1)	1457(16)	3221(14)	5611(19)
N(7,2)	1517(14)	2272(13)	4427(14)
N(7,3)	480(18)	1860(17)	5941(20)
N(8,1)	2426(12)	4463(14)	813(18)
N(8,2)	2019(12)	3386(12)	1828(17)
N(8,3)	973(22)	3658(22)	720(24)
N(9,1)	3889(14)	4336(14)	6251(15)
N(9,2)	3707(12)	2977(12)	5430(14)
N(9,3)	3309(15)	3052(17)	7063(22)
N(10,1)	1522(13)	1831(13)	7866(26)
N(10,2)	1110(12)	1854(12)	9620(19)
N(10,3)	962(15)	622(13)	8882(19)
N(11,1)	4504(14)	3042(10)	9189(14)
N(11,2)	3544(12)	2850(15)	10398(14)
N(11,3)	3614(16)	1672(13)	9304(19)

Tableau 3 (suite).

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ce	12(0)	13(0)	18(0)	2(0)	9(1)	1(1)
C(1)	1(7)	1(5)	40(13)	-4(4)	16(7)	2(5)
C(2)	13(4)	10(6)	2(8)	4(4)	-2(8)	-17(6)
C(3)	29(10)	13(8)	37(17)	-8(7)	-2(10)	-14(8)
C(4)	22(8)	5(12)	2(15)	6(7)	16(9)	-6(9)
C(5)	22(6)	15(6)	2(9)	5(4)	-17(6)	-8(5)
C(6)	22(9)	3(8)	77(17)	-13(6)	3(10)	-4(8)
C(7)	14(8)	27(10)	38(18)	12(7)	-18(9)	-11(10)
C(8)	17(10)	10(8)	3(16)	6(7)	-17(10)	-4(8)
C(9)	23(10)	12(10)	34(19)	2(7)	-4(10)	10(10)
C(10)	1(8)	56(11)	38(16)	18(7)	-2(8)	2(10)
C(11)	4(7)	30(10)	38(16)	6(6)	-7(8)	1(9)
O(1,1)	13(6)	18(6)	25(12)	-7(5)	16(7)	-2(6)
O(1,2)	17(6)	20(5)	18(10)	-4(4)	4(6)	-4(5)
O(1,3)	8(6)	32(7)	24(7)	12(5)	4(6)	9(6)
O(2,1)	5(5)	23(6)	27(10)	3(4)	-6(6)	-30(6)
O(2,2)	20(4)	24(6)	23(6)	14(4)	4(8)	-2(6)
O(2,3)	20(5)	16(6)	16(10)	23(4)	-9(6)	-12(6)
O(3,1)	20(6)	10(6)	26(10)	12(5)	2(6)	14(6)
O(3,2)	14(6)	20(5)	36(10)	-5(4)	10(6)	4(5)
O(3,3)	17(6)	11(7)	47(12)	3(5)	-7(7)	-24(6)
O(4,1)	20(6)	11(7)	37(12)	2(4)	11(7)	-11(7)
O(4,2)	36(7)	7(6)	61(14)	8(5)	30(8)	4(7)
O(4,3)	57(12)	21(7)	27(12)	5(7)	7(8)	8(6)
O(5,1)	29(8)	26(6)	49(13)	-2(6)	-18(8)	-3(7)
O(5,2)	16(5)	31(7)	46(15)	6(4)	-11(7)	-24(7)
O(5,3)	26(9)	20(8)	13(11)	16(6)	-5(7)	3(6)

Tableau 3 (suite).

$$T=\exp-\left[\beta_{11}h^2a^{*2}+\beta_{22}k^2b^{*2}+\beta_{33}l^2c^{*2}+2\beta_{12}a^*b^*\cos\gamma^*+2\beta_{13}a^*c^*\cos\beta^*+2\beta_{23}b^*c^*\cos\alpha^*\right]$$

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
W(1)	70(18)	56(15)	94(23)	36(13)	-4(17)	-11(15)
W(2)	33(8)	41(8)	55(15)	16(6)	-8(9)	-20(8)
W(3)	43(12)	56(12)	41(18)	11(9)	20(12)	-2(12)
W(4)	33(10)	17(9)	41(18)	2(7)	-14(11)	-6(10)
N(6,1)	30(10)	54(13)	21(17)	-2(8)	-23(10)	-8(11)
N(6,2)	6(10)	14(10)	50(14)	-10(8)	-1(10)	10(9)
N(6,3)	38(12)	38(15)	44(17)	4(10)	20(12)	-7(12)
N(7,1)	30(13)	27(8)	34(16)	10(8)	15(11)	-11(9)
N(7,2)	36(13)	30(12)	25(14)	-2(10)	-28(11)	-15(10)
N(7,3)	39(13)	54(11)	55(14)	26(10)	15(11)	24(10)
N(8,1)	1(9)	19(10)	37(16)	-6(7)	-10(10)	28(10)
N(8,2)	26(9)	20(10)	55(17)	4(7)	6(11)	38(10)
N(8,3)	46(12)	56(15)	38(20)	26(10)	-5(13)	-12(14)
N(9,1)	45(11)	36(10)	16(17)	22(8)	-7(11)	35(10)
N(9,2)	34(10)	29(8)	3(17)	7(7)	5(10)	5(8)
N(9,3)	40(11)	50(11)	36(17)	15(9)	-3(12)	-3(11)
N(10,1)	41(12)	26(10)	70(15)	17(9)	28(12)	23(10)
N(10,2)	24(10)	18(9)	56(17)	-4(8)	1(11)	-11(9)
N(10,3)	39(10)	16(11)	73(16)	-3(8)	5(10)	-23(10)
N(11,1)	32(10)	6(8)	17(13)	-10(7)	-3(9)	2(7)
N(11,2)	11(12)	61(11)	26(13)	19(9)	33(10)	11(9)
N(11,3)	30(12)	16(7)	43(18)	-1(7)	-4(12)	-12(9)

Tableau 3 (suite).

formé par les anions $\left[Ce(CO_3)_5\right]^{6-}$.

II - 2.1. Environnement du cérium

Le complexe cérique contient cinq groupes carbonates, chaque groupe est "bidenté" c'est-à-dire lié avec le cérium par l'intermédiaire de deux atomes d'oxygène. Le cérium a donc ici la coordinance dix, les distances Ce-O variant de 2.388 Å à 2.488 Å (en moyenne 2.448 Å).

Les dix atomes d'oxygène se trouvent aux sommets d'un polyèdre (centré sur l'atome de cérium) de seize faces triangulaires et vingt quatre arêtes (Fig. 3). Un tel polyèdre "décahéxaèdre irrégulier" se rencontre rarement. Les deux triangles O(5,1)-O(5,2)-O(2,3) et O(5,1)-O(2,3)-O(3,2) sont presque coplanaires et la longueur de l'arête commune O(5,1)-O(2,3) est la plus grande (3.609 Å). Les sommets forment soit des tétrons soit des pentons.

II - 2.2. Les groupes carbonates

Les distances et les angles correspondent à ceux de la littérature, avec de lègères déformations (Tableau 4). Les variations des distances C-O entre oxygènes, liés ou non au cérium ne sont pas significatives. Il n'y a donc pas de discrimination systématique dans les liaisons C-O des groupes carbonates. Les différences minimes observées dépendent surtout de l'environnement de chaque atome d'oxygène qui, outre sa liaison avec l'atome de carbone, contracte de 1 à 3 liaisons avec les hydrogènes des molécules d'eau ou des groupements guanidines voisins (Fig 4).

II - 2.3. Les groupes guanidines

Les distances et les angles consignés dans le Tableau 4 sont du même ordre de grandeur, que ceux donnés par la littérature, pour des composés similaires. Les distances C-N les plus courtes permettent de localiser,

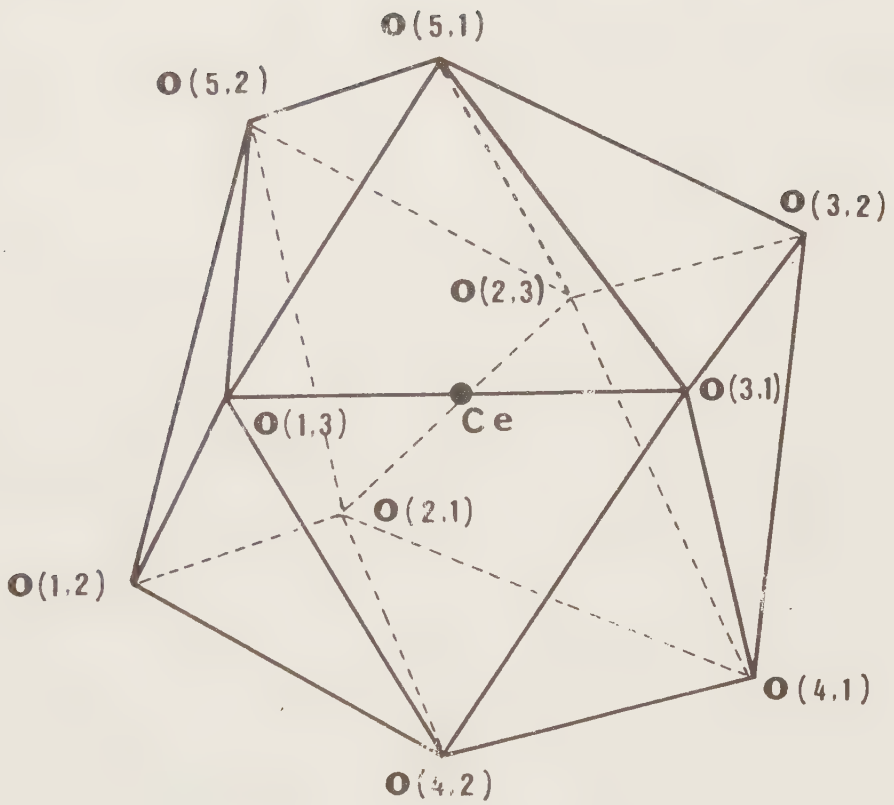

Figure 3.Polyèdre formé par les atomes d'oxygène des groupes carbonates,autour de l'atome central Ce(IV) ou Th(IV).

partiellement ou totalement, l'éventuelle double liaison. Tous les groupes N-H donnent des liaisons hydrogène avec les oxygènes des groupes carbonates ou des molécules d'eau voisines (Fig. 4) (conventionnellement nous avons considéré que les liaisons d'hydrogène ne pouvaient intervenir que pour des distances inférieures à 3.20 Å).

II - 2.4. Les molécules d'eau

Les molécules d'eau du cristal, au nombre de quatre par unité asymétrique, constituent deux groupes distincts:

- Le premier groupe, formé des molécules W(1) et W(4), joue essentiellement un rôle de lien à l'intérieur d'un octaèdre de six guanidines. W(1) et W(4) se placent entre g(4) et g(5) et rendent solidaires les faces g(1) g(2) g(4) et g(3) g(5)g(6) de cet octaèdre (Fig. 2).

- Le second groupe W(2) et W(3), contribue à la fois à renforcer indirectement les liaisons précédentes et à lier entre eux les octaèdres de guanidines proches voisins. Chaque molécule d'eau de ce groupe, liée à la molécule d'eau du premier type (W(1) ou W(4)) et à la guanidine (g(4) ou g(5)) les plus proches, est en effet également liée aux oxygènes de deux groupements carbonates d'un octaèdre voisin.

Remarquons que si nous ramenons schématiquement les guanidines à leur centre de gravité, la structure possède un centre de symétrie. En réalité, du fait de la disposition des atomes d'azote des guanidines, ce centre n'existe pas. C'est pourquoi la morphologie est centrosymétrique alors que la structure fine ne l'est pas.

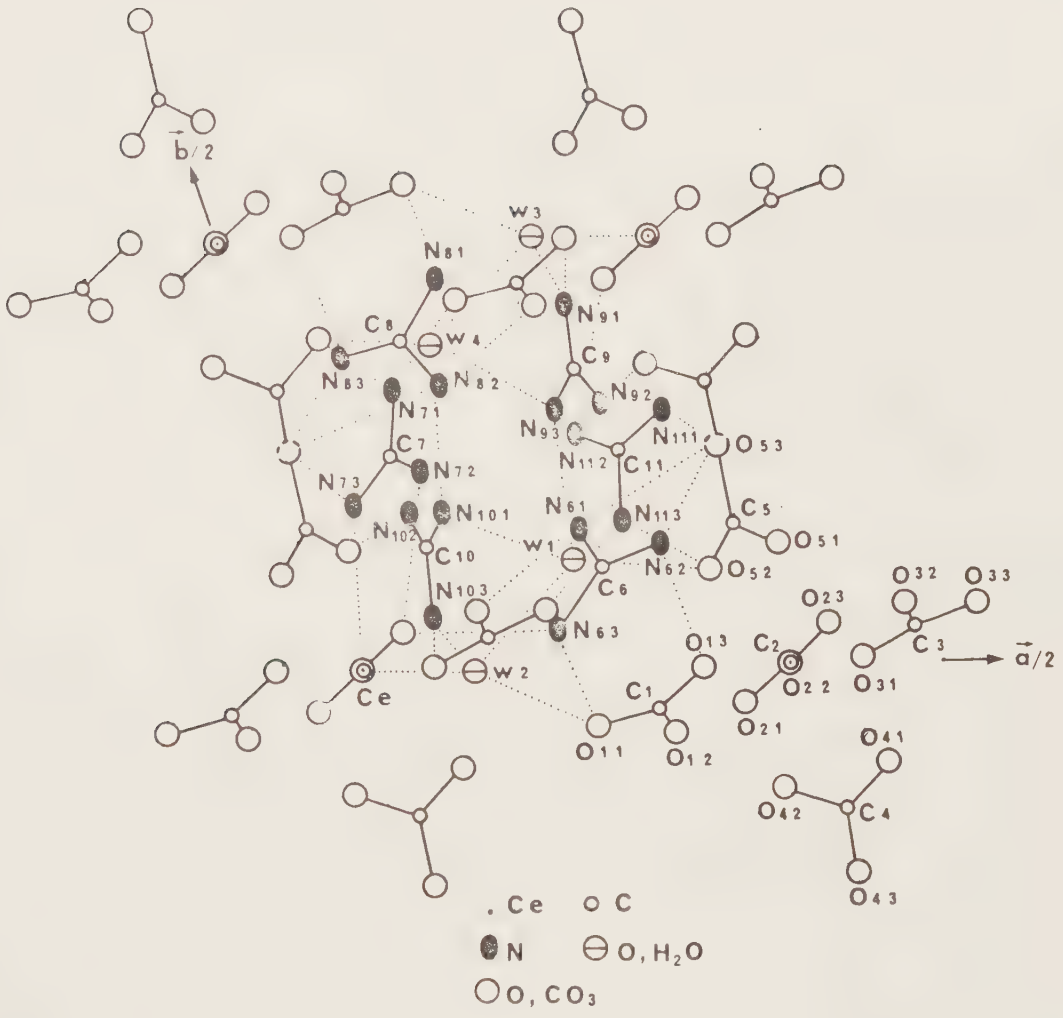

Figure 4.Nomenclature des atomes dans l'unité asymétrique, et liaisons interatomiques.

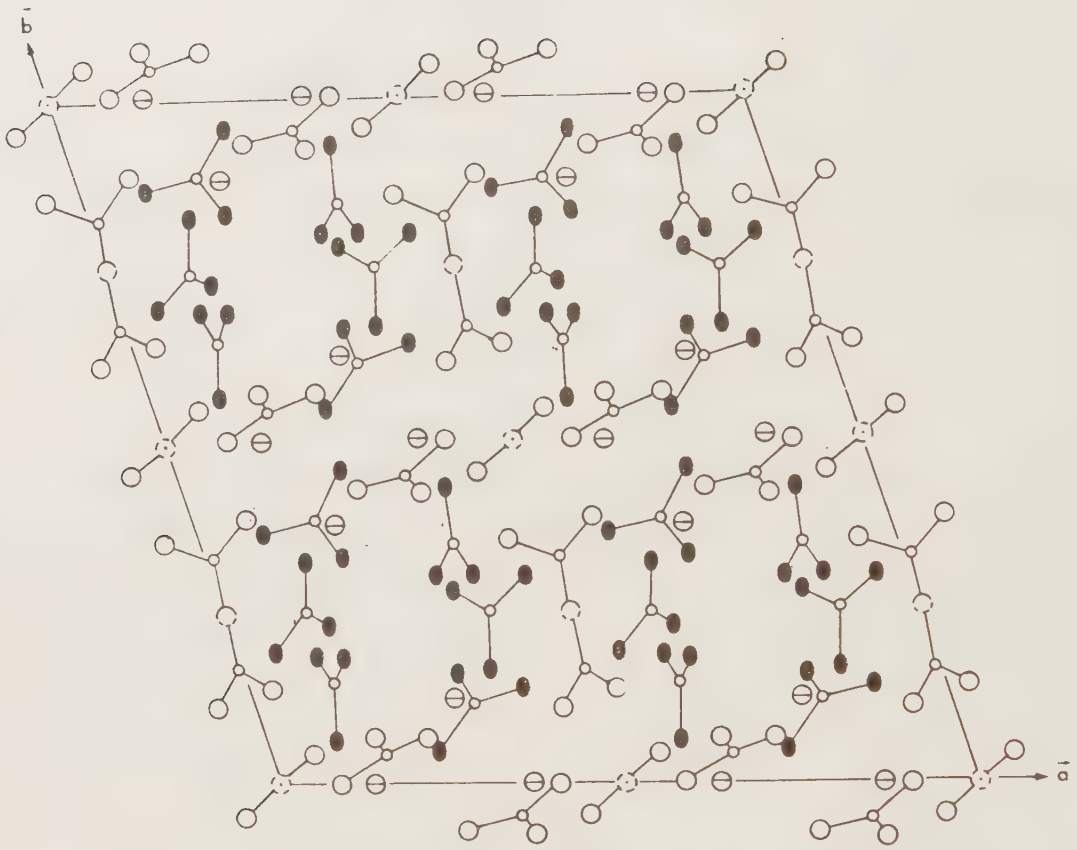

Figure 5.Projection de la structure suivant l'axe $\vec{c}$.

ANGLES DU POLYEDRE

O(1,3)	- O(1,2)	- O(4,2)	= 75.03	(0.74)°
O(1,3)	- "	- O(5,2)	= 79.42	(0.75)
O(4,2)	- "	- O(2,1)	= 74.48	(0.59)
O(2,1)	- "	- O(5,2)	= 69.09	(0.60)
O(1,2)	- O(1,3)	- O(5,2)	= 60.31	(0.70)
O(1,2)	- "	- O(4,2)	= 63.27	(0.71)
O(5,2)	- "	- O(5,1)	= 40.91	(0.63)
O(5,1)	- "	- O(3,1)	= 56.98	(0.63)
O(3,1)	- "	- O(4,2)	= 62.92	(0.60)
O(1,2)	- O(2,1)	- O(4,2)	= 52.99	(0.51)
O(1,2)	- "	- O(5,2)	= 55.75	(0.54)
O(4,2)	- "	- O(4,1)	= 41.52	(0.51)
O(4,1)	- "	- O(2,3)	= 66.96	(0.62)
O(2,3)	- "	- O(5,2)	= 64.43	(0.62)
O(2,1)	- O(2,3)	- O(4,1)	= 69.14	(0.63)
O(2,1)	- "	- O(5,2)	= 74.04	(0.65)
O(4,1)	- "	- O(3,2)	= 65.00	(0.58)
O(3,2)	- "	- O(5,1)	= 49.27	(0.54)
O(5,1)	- "	- O(5,2)	= 36.11	(0.54)
O(3,2)	- O(3,1)	- O(4,1)	= 62.60	(0.64)
O(3,2)	- "	- O(5,1)	= 64.72	(0.71)
O(4,1)	- "	- O(4,2)	= 41.90	(0.53)
O(4,2)	- "	- O(1,3)	= 59.08	(0.58)
O(1,3)	- "	- O(5,1)	= 58.33	(0.63)

Tableau 4 : Distances interatomiques et angles.

O(3,1)	- O(3,2)	- O(5,1)	= 66.56	(0.71)°
O(3,1)	- "	- O(4,1)	= 74.57	(0.67)
O(5,1)	- "	- O(2,3)	= 84.48	(0.66)
O(2,3)	- "	- O(4,1)	= 62.24	(0.57)
O(4,2)	- O(4,1)	- O(3,1)	= 67.15	(0.69)
O(4,2)	- "	- O(2,1)	= 79.50	(0.71)
O(3,1)	- "	- O(3,2)	= 42.83	(0.52)
O(3,2)	- "	- O(2,3)	= 52.76	(0.54)
O(2,3)	- "	- O(2,1)	= 43.90	(0.52)
O(4,1)	- O(4,2)	- O(2,1)	= 58.97	(0.66)
O(4,1)	- "	- O(3,1)	= 70.95	(0.70)
O(2,1)	- "	- O(1,2)	= 52.53	(0.54)
O(1,2)	- "	- O(1,3)	= 41.70	(0.58)
O(1,3)	- "	- O(3,1)	= 58.00	(0.58)
O(5,2)	- O(5,1)	- O(2,3)	= 55.74	(0.75)
O(5,2)	- "	- O(1,3)	= 78.53	(0.86)
O(2,3)	- "	- O(3,2)	= 46.25	(0.56)
O(3,2)	- "	- O(3,1)	= 48.71	(0.64)
O(3,1)	- "	- O(1,3)	= 64.70	(0.68)
O(5,1)	- O(5,2)	- O(1,3)	= 60.56	(0.80)
O(5,1)	- "	- O(2,3)	= 88.15	(0.84)
O(1,3)	- "	- O(1,2)	= 40.27	(0.57)
O(1,2)	- "	- O(2,1)	= 55.15	(0.57)
O(2,1)	- "	- O(2,3)	= 41.53	(0.52)

Tableau 4 (suite)

ANGLES DES GROUPES GUANIDINES

N(6,1) - C(6) - N(6,2) = 125.23 (2.14)°
N(6,1) - C(6) - N(6,3) = 125.61 (2.11)
N(6,2) - C(6) - N(6,3) = 108.61 (2.04)

N(7,1) - C(7) - N(7,2) = 115.91 (2.22)
N(7,1) - C(7) - N(7,3) = 119.18 (2.28)
N(7,2) - C(7) - N(7,3) = 123.27 (2.09)

N(8,1) - C(8) - N(8,2) = 112.78 (1.79)
N(8,1) - C(8) - N(8,3) = 131.52 (2.20)
N(8,2) - C(8) - N(8,3) = 114.85 (1.96)

N(9,1) - C(9) - N(9,2) = 129.42 (1.94)
N(9,1) - C(9) - N(9,3) = 117.24 (2.06)
N(9,2) - C(9) - N(9,3) = 112.85 (2.00)

N(10,1) - C(10) - N(10,2) = 125.24 (2.20)
N(10,1) - C(10) - N(10,3) = 125.30 (2.29)
N(10,2) - C(10) - N(10,3) = 109.30 (2.08)

N(11,1) - C(11) - N(11,2) = 117.03 (2.14)
N(11,1) - C(11) - N(11,3) = 118.44 (2.12)
N(11,2) - C(11) - N(11,3) = 122.73 (2.05)

N-C-N = 119.70(2.09)°

ANGLES DES GROUPES CARBONATES

O(1,1) - C(1) - O(1,2) = 121.69 (1.62)°
O(1,1) - C(1) - O(1,3) = 116.37 (1.68)
O(1,2) - C(1) - O(1,3) = 120.44 (1.72)

O(2,1) - C(2) - O(2,2) = 124.95 (1.57)
O(2,1) - C(2) - O(2,3) = 117.56 (1.45)
O(2,2) - C(2) - O(2,3) = 116.13 (1.40)

O(3,1) - C(3) - O(3,2) = 111.75 (1.81)
O(3,1) - C(3) - O(3,3) = 124.39 (1.87)
O(3,2) - C(3) - O(3,3) = 123.71 (1.97)

Tableau 4 (suite)

O(4,1) - C(4) - O(4,2) = 117.44 (1.55)°
O(4,1) - C(4) - O(4,3) = 112.63 (1.47)
O(4,2) - C(4) - O(4,3) = 129.54 (1.77)

O(5,1) - C(5) - O(5,2) = 110.70 (1.74)
O(5,1) - C(5) - O(5,3) = 119.01 (1.56)
O(5,2) - C(5) - O(5,3) = 130.24 (1.83)

O-C-O = 119.77(1.67)°

DISTANCES ENTRE Ce-O

Ce - O(1,2) = 2.388 (14) Å
" - O(1,3) = 2.485 (17)
" - O(2,1) = 2.488 (14)
" - O(2,3) = 2.412 (14)
" - O(3,1) = 2.435 (16)
" - O(3,2) = 2.483 (15)
" - O(4,1) = 2.470 (16)
" - O(4,2) = 2.468 (17)
" - O(5,1) = 2.422 (19)
" - O(5,2) = 2.429 (18)

Ce-O = 2.448(16) Å

DISTANCES DU POLYEDRE

O(1,2) - O(1,3) = 2.094 (22)
" = O(2,1) = 2.797 (20)
" = O(4,2) = 2.811 (22)
" = O(5,2) = 2.814 (23)

O(1,3) - O(3,1) = 3.006 (23)
" - O(4,2) = 3.041 (24)
" - O(5,1) = 2.830 (26)
" - O(5,2) = 3.184 (25)

O(2,1) - O(2,3) = 2.193 (19)
" - O(4,1) = 2.956 (21)
" - O(4,2) = 3.392 (22)
" - O(5,2) = 3.180 (23)

Tableau 4 (suite)

O(2,3) - O(3,2) = 2.619 (20) Å
" - O(4,1) = 2.911 (21)
" - O(5,1) = 3.609 (23)
" - O(5,2) = 2.984 (23)

O(3,1) - O(3,2) = 2.283 (22)
" - O(4,1) = 3.237 (23)
" - O(4,2) = 3.156 (23)
" - O(5,1) = 2.788 (25)

O(3,2) - O(4,1) = 2.981 (22)
" - O(5,1) = 2.747 (24)

O(4,1) - O(4,2) = 2.287 (24)

O(5,1) - O(5,2) = 2.128 (27)

DISTANCES DES GROUPES GUANIDINES

C(6) - N(6,1) = 1.277 (32) Å
" - N(6,2) = 1.357 (33)
" - N(6,3) = 1.577 (38)

C(7) - N(7,1) = 1.238 (35)
" - N(7,2) = 1.402 (33)
" - N(7,3) = 1.494 (37)

C(8) - N(8,1) = 1.153 (28)
" - N(8,2) = 1.439 (26)
" - N(8,3) = 1.372 (38)

C(9) - N(9,1) = 1.349 (31)
" - N(9,2) = 1.348 (29)
" - N(9,3) = 1.356 (35)

C(10) - N(10,1) = 1.317 (36)
" - N(10,2) = 1.387 (32)
" - N(10,3) = 1.325 (34)

Tableau 4 (suite)

C(11) - N(11,1) = 1.197 (31) Å
" - N(11,2) = 1.342 (32)
" - N(11,3) = 1.461 (34)

C-N = 1.355(33) Å

N(6,1) - N(6,2) = 2.339 (33)
N(6,1) - N(6,3) = 2.542 (38)
N(6,2) - N(6,3) = 2.588 (31)

N(7,1) - N(7,2) = 2.239 (32)
N(7,1) - N(7,3) = 2.360 (37)
N(7,2) - N(7,3) = 2.548 (35)

N(8,1) - N(8,2) = 2.165 (30)
N(8,1) - N(8,3) = 2.304 (41)
N(8,2) - N(8,3) = 2.369 (40)

N(9,1) - N(9,2) = 2.438 (29)
N(9,1) - N(9,3) = 2.309 (34)
N(9,2) - N(9,3) = 2.252 (33)

N(10,1) - N(10,2) = 2.401 (33)
N(10,1) - N(10,3) = 2.347 (35)
N(10,2) - N(10,3) = 2.212 (32)

N(11,1) - N(11,2) = 2.167 (28)
N(11,1) - N(11,3) = 2.288 (30
N(11,2) - N(11,3) = 2.461 (32)

N-N = 2.352(33) Å

DISTANCES DES GROUPES CARBONATES

C(1) - O(1,1) = 1.267 (23) Å
" - O(1,2) = 1.221 (23)
" - O(1,3) = 1.192 (25)

C(2) - O(2,1) = 1.147 (21)
" - O(2,2) = 1.328 (23)
" - O(2,3) = 1.413 (21)

C(3) - O(3,1) = 1.459 (29)
" - O(3,2) = 1.297 (28)
" - O(3,3) = 1.264 (28)

Tableau 4 (suite)

C(4) - O(4,1) = 1.549 (23) Å
" - O(4,2) = 1.114 (24)
" - O(4,3) = 1.226 (24)

C(5) - O(5,1) = 1.461 (26)
" - O(5,2) = 1.114 (26)
" - O(5,3) = 1.255 (23)

O(1,1) - O(1,2) = 2.173 (20)
O(1,1) - O(1,3) = 2.089 (22)
O(1,2) - O(1,3) = 2.094 (22)

O(2,1) - O(2,2) = 2.197 (21)
O(2,1) - O(2,3) = 2.193 (19)
O(2,2) - O(2,3) = 2.327 (21)

O(3,1) - O(3,2) = 2.283 (22)
O(3,1) - O(3,3) = 2.410 (21)
O(3,2) - O(3,3) = 2.258 (20)

O(4,1) - O(4,2) = 2.287 (24)
O(4,1) - O(4,3) = 2.316 (24)
O(4,2) - O(4,3) = 2.117 (25)

O(5,1) - O(5,2) = 2.128 (27)
O(5,1) - O(5,3) = 2.343 (24)
O(5,2) - O(5,3) = 2.150 (23)

C-O = 2.224(22)Å

C-O = 1.297(24)Å ligand
C-O = 1.268(24)Å termin

DISTANCES DES LIAISONS

W(1) - W(2) = 2.626 (38) Å
" - N(9,3) = 2.816 (41)
" - N(10,1) = 3.096 (41)
" - N(5,2) = 2.980 (36)

W(2) - N(10,3) = 2.127 (32)
" - O(1,1) = 2.787 (26)
" - O(2,2) = 2.881 (28)

Tableau 4 (suite)

W(3)	- W(4)	= 3.065	(31) Å
"	- N(9,1)	= 2.962	(32)
"	- O(3,3)	= 2.907	(28)
"	- O(2,2)	= 2.635	(29)
W(4)	- N(10,1)	= 2.985	(33)
"	- N(9,3)	= 3.243	(34)
"	- O(4,1)	= 2.722	(26)
N(6,1)	- O(3,2)	=2.763	(27)
"	- O(4,3)	=2.824	(29)
N(6,2)	- O(1,3)	=2.943	(30)
"	- O(4,3)	=2.898	(31)
N(6,3)	- O(1,1)	=2.712	(34)
"	- O(2,3)	=2.876	(34)
N(7,1)	- O(1,1)	=3.020	(28)
"	- O(4,1)	=2.913	(29)
N(7,2)	- O(2,3)	=3.050	(25)
N(7,3)	- O(2,2)	=2.915	(32)
"	- O(4,3)	=2.995	(33)
N(8,1)	- O(1,2)	=3.031	(26)
"	- O(3,3)	=3.009	(26)
N(8,2)	- O(1,2)	=2.793	(25)
"	- O(5,3)	=3.114	(25)
N(8,3)	- O(3,1)	=3.069	(38)
"	- O(5,3)	=3.010	(37)
N(9,1)	- O(1,3)	=2.925	(27)
N(9,2)	- O(4,2)	=3.061	(26)
N(10,2)	- O(5,1)	=2.769	(29)
N(10,3)	- O(3,1)	=2.600	(28)
N(11,1)	- O(2,2)	=3.266	(25)
"	- O(5,3)	=2.751	(24)
N(11,2)	- O(2,1)	=2.755	(25)
N(11,3)	- O(3,3)	=2.791	(28)
"	- O(5,2)	=2.729	(30)

Tableau 4 (suite)

FACTEURS DE STRUCTURE

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
2	0	0	270.8	271.1	0	12	6	0	77.0	83.3	11	-12	14	0	87.0	77.1	3
6	0	0	233.4	237.8	4	14	6	0	84.6	91.7	5	-10	14	0	113.7	112.5	358
8	0	0	229.3	222.9	355	16	6	0	80.5	91.7	8	-8	14	0	104.9	104.2	14
0	0	0	96.0	94.6	349	18	6	0	65.0	68.2	341	-6	14	0	67.7	61.3	352
2	0	0	167.2	165.7	5	-18	8	0	91.0	100.4	346	-4	14	0	97.1	91.5	15
4	0	0	96.8	95.8	7	-16	8	0	83.6	77.2	0	-2	14	0	74.2	73.4	15
6	0	0	121.0	122.0	11	-14	8	0	98.7	100.2	13	0	14	0	100.2	103.6	15
8	0	0	96.1	105.6	11	-12	8	0	66.2	55.9	10	2	14	0	87.4	98.0	353
8	2	0	75.8	76.3	5	-10	8	0	210.2	209.8	10	4	14	0	73.2	79.4	355
6	2	0	71.6	69.9	352	-8	8	0	168.9	163.5	0	6	14	0	55.7	58.5	1
4	2	0	123.8	115.6	344	-6	8	0	205.8	206.8	359	8	14	0	91.6	94.0	22
2	2	0	144.5	139.9	5	-4	8	0	245.0	243.0	351	-18	16	0	86.2	77.9	12
0	2	0	144.2	150.7	23	-2	8	0	291.5	284.4	11	-16	16	0	58.4	63.6	356
-8	2	0	227.4	223.4	13	0	8	0	167.7	164.1	12	-12	16	0	103.5	93.9	25
-6	2	0	56.1	26.6	189	2	8	0	232.8	233.4	11	-10	16	0	126.4	128.5	4
-4	2	0	336.1	315.1	1	4	8	0	83.9	82.9	352	-8	16	0	125.4	130.6	0
-2	2	0	198.8	197.3	4	6	8	0	114.6	116.9	12	-6	16	0	84.6	92.8	14
0	2	0	267.8	259.7	8	8	8	0	75.6	85.7	16	-4	16	0	106.1	110.1	13
2	2	0	59.6	59.9	27	10	8	0	190.8	191.1	10	-2	16	0	114.0	120.5	351
4	2	0	112.7	118.2	7	12	8	0	71.4	89.5	346	0	16	0	154.8	153.9	11
6	2	0	87.8	112.4	13	14	8	0	78.5	76.2	346	2	16	0	88.3	92.4	10
8	2	0	69.2	84.3	19	16	8	0	80.2	80.9	24	4	16	0	71.1	67.4	8
0	2	0	75.4	79.3	350	-18	10	0	68.5	61.2	23	6	16	0	57.4	59.1	336
2	2	0	220.9	216.8	1	-16	10	0	103.9	98.6	13	8	16	0	89.3	70.4	19
4	2	0	68.5	73.6	344	-14	10	0	109.6	109.0	7	-16	18	0	73.0	50.4	0
6	2	0	84.8	91.4	1	-12	10	0	77.5	71.6	10	-14	18	0	87.0	87.9	359
8	2	0	66.5	75.4	14	-10	10	0	138.6	136.9	21	-12	18	0	109.8	109.9	5
6	4	0	98.2	81.8	356	-8	10	0	154.3	153.0	1	-10	18	0	76.2	83.6	8
4	4	0	180.5	177.0	10	-6	10	0	109.1	107.6	358	-6	18	0	67.2	62.0	14
2	4	0	185.0	188.9	15	-4	10	0	91.9	94.8	7	-4	18	0	72.8	77.8	354
0	4	0	111.3	116.6	7	-2	10	0	141.6	144.7	8	0	18	0	91.4	102.8	31
-8	4	0	263.0	260.2	359	2	10	0	179.9	180.5	13	2	18	0	64.5	75.5	6
-6	4	0	228.7	224.0	1	4	10	0	108.8	114.4	10	4	18	0	71.0	66.8	348
-4	4	0	76.5	78.5	1	6	10	0	123.2	133.7	356	6	18	0	79.1	72.4	12
-2	4	0	351.0	338.7	4	8	10	0	71.4	67.7	0	8	18	0	93.7	75.8	0
0	4	0	226.7	217.6	8	10	10	0	88.8	91.3	0	11	0	1	67.7	75.4	11
2	4	0	202.6	200.6	356	12	10	0	75.4	84.1	344	9	0	1	80.7	83.1	354
4	4	0	214.5	212.8	4	14	10	0	65.4	77.3	9	3	0	1	115.1	118.9	169
6	4	0	183.8	183.8	5	-16	12	0	100.2	95.1	7	-3	0	1	122.2	118.1	190
8	4	0	268.7	268.2	1	-14	12	0	120.1	112.1	10	-7	0	1	60.5	52.0	182
10	4	0	165.4	167.0	2	-12	12	0	142.1	134.6	8	-9	0	1	91.4	83.9	8
12	4	0	155.5	154.4	1	-10	12	0	176.5	174.0	0	-11	0	1	83.5	75.2	351
14	4	0	84.0	90.1	12	-8	12	0	186.7	187.9	359	-15	0	1	63.0	47.8	165
18	4	0	61.5	74.8	359	-6	12	0	146.9	149.3	353	-17	1	1	75.0	88.3	83
4	6	0	146.4	147.4	16	-4	12	0	113.3	123.7	22	-15	1	1	105.9	92.2	94
2	6	0	86.9	79.1	38	-2	12	0	131.4	136.8	359	-13	1	1	176.4	171.8	85
0	6	0	103.0	111.5	22	0	12	0	127.5	128.1	5	-11	1	1	124.6	114.4	94
-8	6	0	163.1	160.4	4	2	12	0	179.2	179.6	10	-9	1	1	62.4	78.5	120
-6	6	0	252.0	253.4	355	4	12	0	122.9	125.7	0	-7	1	1	118.9	125.5	96
-2	6	0	540.7	521.9	6	6	12	0	115.7	122.2	355	-5	1	1	272.9	270.6	102
0	6	0	323.9	309.5	357	8	12	0	159.6	164.4	12	-3	1	1	210.1	204.4	94
4	6	0	104.0	117.0	3	10	12	0	108.0	114.3	1	1	1	1	305.2	307.6	89
6	6	0	159.4	161.0	0	14	12	0	85.1	84.3	15	3	1	1	326.2	310.4	93
8	6	0	113.2	113.7	341	-16	14	0	53.9	60.9	24	5	1	1	196.3	195.6	98
0	6	0	179.3	186.0	14	-14	14	0	58.9	57.0	346	7	1	1	85.1	85.7	101

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
9	1	1	74.4	78.6	88	-5	6	1	157.8	154.7	179	5	11	1	127.5	119.3	96
11	1	1	124.7	123.4	91	-7	6	1	71.5	59.2	182	7	11	1	127.4	128.1	80
13	1	1	105.6	111.9	98	-11	6	1	88.6	83.4	350	9	11	1	132.4	131.3	98
15	1	1	67.9	77.0	87	-13	6	1	54.7	24.0	9	11	11	1	67.8	79.8	81
17	1	1	76.8	79.8	98	-17	7	1	83.5	74.6	89	13	11	1	59.0	59.4	79
19	1	1	73.3	87.1	97	-15	7	1	71.1	74.9	103	-3	12	1	57.9	59.0	10
15	2	1	59.2	42.9	195	-13	7	1	67.6	65.8	93	-15	12	1	62.2	33.7	337
3	2	1	119.2	124.1	172	-11	7	1	95.9	103.5	103	-17	13	1	77.3	80.7	110
1	2	1	53.5	49.9	18	-9	7	1	95.1	100.9	106	-13	13	1	84.0	90.4	82
-3	2	1	59.5	59.2	169	-7	7	1	103.7	99.6	72	-11	13	1	147.4	149.9	100
-5	2	1	105.8	98.5	191	-5	7	1	223.1	219.5	84	-9	13	1	72.8	75.4	82
-9	2	1	90.6	86.9	252	-3	7	1	238.6	235.1	98	-7	13	1	122.8	112.4	83
-17	3	1	67.4	71.7	84	-1	7	1	234.9	228.2	91	-5	13	1	123.4	124.8	106
-15	3	1	72.2	55.5	87	1	7	1	149.2	147.3	76	-3	13	1	107.4	109.2	103
-13	3	1	134.0	138.4	96	3	7	1	216.5	216.1	98	-1	13	1	89.7	88.8	80
-11	3	1	112.8	107.9	77	5	7	1	85.0	87.2	95	1	13	1	114.7	114.4	98
9	3	1	132.6	134.3	97	7	7	1	57.9	69.7	73	3	13	1	108.5	119.6	88
-7	3	1	156.1	160.4	103	9	7	1	125.8	130.0	95	5	13	1	81.0	98.1	81
-5	3	1	142.9	130.4	80	11	7	1	121.3	124.5	101	7	13	1	92.5	86.4	85
-1	3	1	293.6	283.6	94	13	7	1	61.8	73.6	93	9	13	1	94.0	99.5	110
1	3	1	108.6	95.8	83	15	7	1	77.6	79.9	102	13	13	1	67.8	57.8	102
3	3	1	113.9	103.5	110	17	7	1	78.6	65.3	103	-15	15	1	60.2	52.8	89
5	3	1	175.6	178.1	110	17	8	1	54.7	11.9	78	-13	15	1	54.6	43.8	87
7	3	1	115.7	119.5	88	5	8	1	57.7	47.6	359	-11	15	1	87.0	82.1	88
9	3	1	79.9	88.7	99	-3	8	1	75.8	67.6	0	-9	15	1	86.5	80.6	85
11	3	1	181.0	188.0	97	-5	8	1	65.0	64.7	193	-7	15	1	75.4	70.0	81
13	3	1	83.8	76.3	80	-17	9	1	67.7	55.2	74	-5	15	1	118.8	133.6	101
15	3	1	68.9	66.8	93	-15	9	1	91.9	93.0	95	-3	15	1	105.9	104.3	90
17	3	1	85.3	85.8	98	-13	9	1	39.1	85.2	105	-1	15	1	62.7	68.5	80
3	4	1	89.8	100.0	20	-11	9	1	105.3	94.0	98	1	15	1	75.6	81.8	117
1	4	1	112.1	119.4	197	-9	9	1	153.5	150.5	98	3	15	1	62.4	57.1	84
-1	4	1	105.2	103.8	158	-7	9	1	106.8	103.6	84	5	15	1	65.6	68.9	80
-3	4	1	65.3	50.0	14	-5	9	1	138.2	132.9	79	-17	17	1	65.2	64.6	102
-13	4	1	65.9	58.7	348	-3	9	1	214.9	218.9	99	-15	17	1	69.9	75.3	87
-17	4	1	54.7	31.9	182	-1	9	1	156.1	154.6	84	-13	17	1	84.4	89.8	100
-17	5	1	97.0	90.7	109	1	9	1	108.5	108.5	99	-11	17	1	87.8	88.6	98
-15	5	1	99.8	98.7	103	3	9	1	95.9	111.5	122	-9	17	1	94.6	100.0	98
-13	5	1	127.2	118.6	95	5	9	1	82.6	86.5	102	-7	17	1	82.2	76.5	92
-11	5	1	139.2	123.8	105	7	9	1	59.2	49.7	78	-5	17	1	99.7	98.7	97
-9	5	1	245.3	245.4	95	9	9	1	95.1	109.5	103	-3	17	1	86.5	97.0	99
-7	5	1	205.5	201.4	89	11	9	1	100.2	94.1	87	-1	17	1	68.5	72.4	99
-5	5	1	123.2	125.9	81	17	9	1	59.8	58.4	94	1	17	1	109.6	110.5	94
-3	5	1	206.2	203.0	90	5	10	1	63.6	57.4	168	3	17	1	58.8	81.1	102
-1	5	1	231.9	243.2	97	1	10	1	67.4	57.2	9	5	17	1	59.0	64.8	81
3	5	1	219.5	220.3	87	-1	10	1	76.2	79.5	198	7	17	1	60.7	77.3	101
5	5	1	159.6	155.8	95	-17	11	1	88.0	77.8	107	-3	18	1	53.4	27.6	303
7	5	1	129.8	133.5	91	-15	11	1	88.7	81.2	95	-16	0	2	103.1	83.3	181
9	5	1	121.6	117.7	87	-13	11	1	96.8	101.9	87	-14	0	2	126.2	122.1	184
11	5	1	182.1	195.0	102	-11	11	1	161.0	156.1	98	-12	0	2	118.3	112.9	190
13	5	1	93.5	99.7	89	-9	11	1	163.8	166.4	88	-10	0	2	105.0	108.5	182
15	5	1	65.1	61.5	86	-7	11	1	86.1	85.1	82	-6	0	2	325.9	313.9	185
17	5	1	72.3	64.8	109	-3	11	1	163.0	169.9	104	-4	0	2	275.6	271.0	183
19	5	1	59.0	48.7	88	-1	11	1	56.5	56.5	90	-2	0	2	236.3	235.1	184
9	6	1	55.6	54.6	350	1	11	1	113.3	117.1	95	0	0	2	186.8	192.0	184
-1	6	1	86.8	100.0	13	3	11	1	144.9	149.7	102	2	0	2	232.9	235.0	183

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
4	0	2	271.3	271.3	184	16	4	2	67.3	65.2	185	-14	10	2	74.0	64.4	186
6	0	2	324.3	313.1	179	4	5	2	122.8	133.3	79	-12	10	2	119.0	107.8	185
10	0	2	94.1	110.4	191	2	5	2	205.7	181.2	86	-10	10	2	84.9	76.7	192
12	0	2	112.7	111.6	181	0	5	2	108.7	113.1	102	-8	10	2	75.4	73.7	183
14	0	2	114.1	122.6	186	-2	5	2	76.6	95.3	102	-6	10	2	67.2	59.7	179
16	0	2	88.0	85.3	192	-4	5	2	136.0	134.2	279	-4	10	2	97.3	104.4	191
18	0	2	82.3	81.2	177	-10	5	2	105.3	99.1	95	0	10	2	74.8	87.2	176
0	1	2	62.1	65.3	93	-16	6	2	101.5	93.9	190	2	10	2	110.8	108.7	193
-2	1	2	71.1	66.0	79	-14	6	2	86.3	93.9	209	4	10	2	86.9	89.1	201
-4	1	2	169.1	147.5	96	-12	6	2	86.6	72.8	192	8	10	2	100.4	118.3	197
-6	1	2	190.0	178.7	89	-10	6	2	79.0	69.3	157	16	10	2	66.5	68.7	198
-8	1	2	85.2	92.4	63	-8	6	2	160.9	158.1	187	0	11	2	57.5	65.0	98
12	1	2	69.6	48.7	70	-6	6	2	178.9	174.8	187	-2	11	2	95.8	90.0	106
16	2	2	62.3	58.5	190	-4	6	2	95.1	93.6	190	-6	11	2	59.8	47.6	260
14	2	2	122.9	120.4	186	0	6	2	146.7	150.5	187	-8	11	2	71.9	72.0	118
12	2	2	73.4	52.2	174	2	6	2	64.8	72.0	173	-12	11	2	59.2	62.0	118
-8	2	2	163.2	163.6	183	4	6	2	174.9	177.0	175	-16	12	2	99.6	97.8	191
-6	2	2	83.5	90.7	203	6	6	2	83.4	89.1	175	-14	12	2	101.7	106.3	182
-4	2	2	111.6	99.6	348	8	6	2	80.3	80.9	187	-12	12	2	98.2	98.6	172
-2	2	2	128.8	116.8	189	10	6	2	107.9	108.9	191	-10	12	2	103.9	111.4	183
0	2	2	171.2	158.2	187	12	6	2	86.9	87.8	178	-8	12	2	125.2	129.8	185
2	2	2	120.2	107.3	181	14	6	2	58.5	62.3	186	-6	12	2	132.1	125.0	191
6	2	2	222.6	227.4	197	16	6	2	65.3	73.7	195	-4	12	2	98.2	94.8	193
8	2	2	94.6	92.6	192	4	7	2	71.5	70.1	85	-2	12	2	108.6	106.5	183
10	2	2	70.6	68.5	166	2	7	2	86.3	89.4	104	0	12	2	111.0	115.5	188
16	2	2	55.0	57.4	179	0	7	2	120.1	119.1	85	2	12	2	113.1	125.2	185
18	2	2	70.8	75.9	193	-2	7	2	87.6	90.5	104	4	12	2	150.1	154.8	177
12	3	2	60.4	56.9	99	-4	7	2	60.6	58.4	260	6	12	2	107.9	109.4	187
8	3	2	56.1	56.9	89	-8	7	2	59.5	56.1	85	8	12	2	91.8	89.4	192
6	3	2	96.2	101.7	102	-10	7	2	70.4	70.1	103	10	12	2	65.6	75.0	184
4	3	2	54.9	71.2	229	-14	7	2	69.9	60.5	63	14	12	2	64.5	58.2	198
2	3	2	65.1	70.3	283	-16	8	2	109.7	108.1	190	4	13	2	57.1	41.0	92
0	3	2	216.0	206.4	104	-14	8	2	97.0	104.0	174	0	13	2	65.6	68.0	111
-4	3	2	285.1	267.5	269	-12	8	2	54.9	34.3	155	-2	13	2	72.1	78.7	69
-6	3	2	127.1	125.6	91	-10	8	2	83.0	75.0	186	-14	13	2	60.6	19.9	0
-8	3	2	180.6	180.6	97	-8	8	2	161.5	160.2	188	-16	13	2	75.1	52.2	83
10	3	2	53.1	50.2	92	-6	8	2	57.4	53.0	188	-16	14	2	67.2	63.5	189
12	3	2	57.4	37.4	104	-4	8	2	226.4	229.5	187	-10	14	2	77.3	74.9	184
14	3	2	71.4	61.5	91	-2	8	2	214.5	207.0	183	-8	14	2	79.0	65.6	172
16	4	2	78.2	74.9	191	0	8	2	169.5	172.4	174	-6	14	2	90.5	93.2	199
14	4	2	100.2	91.5	173	2	8	2	94.1	93.6	188	-4	14	2	82.2	88.1	191
12	4	2	138.4	133.7	176	4	8	2	157.2	155.5	195	-2	14	2	66.7	64.7	179
10	4	2	134.4	134.1	185	6	8	2	107.5	97.0	185	0	14	2	54.3	60.6	171
-8	4	2	204.8	209.4	176	8	8	2	67.0	80.1	178	2	14	2	70.5	67.2	201
-6	4	2	185.7	183.5	173	12	8	2	56.9	83.3	207	6	14	2	59.6	59.3	188
-4	4	2	107.4	112.1	183	14	8	2	65.6	73.0	197	0	15	2	55.5	58.7	119
-2	4	2	205.2	187.6	189	16	8	2	75.4	82.7	191	-4	15	2	81.2	74.1	105
0	4	2	62.6	59.7	179	10	9	2	62.5	48.7	115	-14	16	2	81.0	76.1	187
2	4	2	110.4	108.5	178	0	9	2	103.2	101.6	69	-12	16	2	70.3	75.1	182
4	4	2	182.2	192.9	193	-2	9	2	84.3	94.1	114	-8	16	2	77.6	72.9	179
6	4	2	187.2	187.9	188	-6	9	2	63.7	57.8	275	-6	16	2	114.5	129.3	187
8	4	2	133.6	141.2	184	-8	9	2	71.2	78.2	116	-4	16	2	107.5	109.1	181
10	4	2	122.5	119.7	198	-10	9	2	67.2	67.9	106	-2	16	2	82.7	92.1	190
12	4	2	74.9	94.7	188	-14	9	2	77.9	62.3	85	0	16	2	60.0	75.7	193
14	4	2	72.2	78.8	183	-16	10	2	69.6	66.1	184	2	16	2	68.0	76.6	195

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
4	16	2	56.0	58.4	177	-9	3	3	81.4	81.2	251	5	7	3	161.4	170.5	273
6	16	2	86.7	85.2	198	-7	3	3	254.0	248.7	272	7	7	3	74.1	79.4	259
8	16	2	71.5	66.3	194	-5	3	3	67.9	72.1	286	9	7	3	97.4	94.8	286
-4	17	2	57.2	53.7	79	-3	3	3	61.2	76.0	293	11	7	3	59.2	71.4	284
-8	17	2	55.3	45.8	109	-1	3	3	84.8	81.9	89	13	7	3	85.4	98.7	274
-14	17	2	53.7	39.0	130	1	3	3	118.9	120.3	285	15	7	3	82.0	74.7	272
-16	17	2	53.0	21.6	99	3	3	3	71.0	83.4	276	17	7	3	72.5	74.1	280
-16	18	2	63.0	68.4	183	5	3	3	353.8	354.8	275	5	8	3	71.4	71.2	200
-14	18	2	79.9	57.5	203	7	3	3	172.2	169.7	275	3	8	3	82.3	89.2	205
-8	18	2	71.8	73.3	182	9	3	3	96.8	99.3	282	1	8	3	95.3	93.1	165
-2	18	2	66.2	74.7	185	13	3	3	92.9	109.8	272	-1	8	3	60.4	63.0	153
0	18	2	74.4	71.8	191	17	4	3	53.7	46.3	213	-3	8	3	141.1	138.3	189
2	18	2	73.7	73.5	181	11	4	3	67.2	55.0	192	-5	8	3	109.7	109.7	190
4	18	2	64.8	60.8	181	9	4	3	78.0	83.7	188	-9	8	3	117.4	114.3	181
6	18	2	53.7	53.2	198	7	4	3	99.8	99.9	165	-11	8	3	66.3	60.9	171
11	0	3	89.6	98.9	202	5	4	3	74.1	86.9	192	-13	8	3	55.2	40.2	149
7	0	3	113.8	123.5	184	3	4	3	163.3	168.9	184	-15	9	3	87.6	100.8	276
5	0	3	242.9	234.3	181	-1	4	3	115.0	119.2	199	-13	9	3	86.2	88.0	267
1	0	3	248.5	251.5	178	-3	4	3	162.9	152.9	194	-11	9	3	86.3	75.5	274
-1	0	3	252.6	252.1	184	-7	4	3	97.3	97.4	183	-9	9	3	81.5	89.6	302
-5	0	3	245.8	234.9	182	-9	4	3	80.1	70.6	176	-7	9	3	71.9	77.7	292
-7	0	3	120.9	124.0	181	-11	4	3	111.7	103.4	188	-5	9	3	141.8	142.6	297
-11	0	3	110.4	96.9	163	-13	4	3	103.1	92.2	192	-1	9	3	112.1	111.5	282
-13	0	3	62.7	52.2	193	-15	5	3	104.9	121.2	297	1	9	3	149.0	138.2	271
-15	0	3	63.6	38.7	202	-13	5	3	110.8	109.6	283	3	9	3	153.6	163.2	278
-15	1	3	76.1	82.1	286	-11	5	3	140.9	140.9	264	5	9	3	129.0	140.5	275
-13	1	3	65.0	56.5	274	-9	5	3	122.2	112.1	271	7	9	3	65.3	74.3	280
-11	1	3	154.2	158.3	277	-7	5	3	163.1	170.6	288	13	9	3	53.6	62.2	264
-9	1	3	143.9	144.7	287	-5	5	3	152.0	145.6	277	15	9	3	71.0	64.3	289
-7	1	3	170.7	174.9	281	-3	5	3	373.5	351.9	281	3	10	3	72.9	75.6	203
-5	1	3	122.7	126.7	285	1	5	3	149.3	153.2	274	-3	10	3	119.9	122.0	188
-3	1	3	253.9	242.6	277	3	5	3	168.5	166.5	271	-5	10	3	75.1	81.3	192
-1	1	3	201.3	189.4	274	5	5	3	226.0	218.8	275	-9	10	3	72.7	69.1	209
1	1	3	234.5	219.5	274	7	5	3	96.8	103.3	269	-11	10	3	70.2	73.5	191
3	1	3	129.9	122.0	288	9	5	3	151.4	160.9	273	-13	10	3	58.0	65.5	167
5	1	3	196.9	202.6	279	17	5	3	88.5	93.9	268	-15	11	3	92.7	91.3	279
7	1	3	170.0	176.0	270	11	6	3	59.7	61.7	207	-13	11	3	91.0	85.4	276
9	1	3	83.4	100.7	276	5	6	3	203.3	198.2	187	-11	11	3	75.5	64.6	269
11	1	3	64.1	66.4	280	3	6	3	179.7	173.3	181	-9	11	3	89.0	96.6	297
13	1	3	90.9	89.1	268	-1	6	3	143.7	141.6	176	-7	11	3	62.2	62.7	284
15	1	3	76.9	78.1	264	-5	6	3	72.7	70.6	184	-5	11	3	185.2	197.5	289
17	1	3	75.4	75.9	275	-7	6	3	74.0	63.6	200	-3	11	3	103.3	103.4	267
17	2	3	66.2	58.3	187	-11	6	3	60.5	53.9	162	-1	11	3	85.2	80.0	261
11	2	3	100.8	100.5	187	-13	6	3	99.9	84.5	173	1	11	3	129.4	131.9	271
7	2	3	66.0	61.5	194	-15	6	3	86.7	79.5	188	3	11	3	170.3	177.9	276
5	2	3	53.1	68.1	204	-15	7	3	95.0	88.3	282	5	11	3	83.7	90.7	264
-3	2	3	266.9	243.3	184	-13	7	3	98.7	83.8	276	7	11	3	92.7	104.1	290
-5	2	3	106.6	108.4	175	-11	7	3	90.0	88.7	276	9	11	3	53.3	44.9	261
-7	2	3	55.2	51.6	178	-9	7	3	106.8	102.0	274	11	11	3	59.1	62.4	280
-9	2	3	118.3	123.3	187	-7	7	3	167.7	172.3	281	13	11	3	74.8	64.1	281
-11	2	3	63.5	52.6	174	-5	7	3	122.9	126.5	284	15	11	3	80.5	73.6	271
-13	2	3	55.4	55.2	165	-3	7	3	212.9	203.5	278	9	12	3	63.4	70.5	189
-15	3	3	118.6	123.5	270	-1	7	3	147.3	148.3	280	3	12	3	106.3	112.7	186
-13	3	3	101.1	97.2	273	1	7	3	97.8	101.2	270	1	12	3	98.4	94.3	183
-11	3	3	113.4	103.7	267	3	7	3	79.9	86.4	284	-1	12	3	55.4	60.9	167

5

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
3	12	3	56.9	57.4	204	2	0	4	225.4	233.2	358	4	4	4	160.5	161.2	9
5	12	3	56.9	61.2	199	4	0	4	168.1	181.5	2	6	4	4	162.8	166.8	7
7	12	3	71.5	69.4	170	[illegible]								4	112.8	106.8	6
1	12	3	58.1	50.1	196	8	0	4	170.5	174.7	0	10	4	4	103.9	107.7	3
5	12	3	73.9	64.0	176	10	0	4	116.8	125.0	6	12	4	4	64.5	70.2	14
5	13	3	90.5	[illegible]													
3	13	3	91.3	96.7	288	14	0	4	106.0	114.2	358	16	4	4	65.9	71.8	358
1	13	3	77.0	80.4	277	16	0	4	57.7	59.3	4	18	4	4	59.6	54.3	12
9	13	3	116.8	114.2	283	18	0	4	77.6	71.1	1	18	5	4	67.2	47.5	281
7	13	3	98.2	104.0	283	20	0	4	73.3	62.5	9	14	5	4	67.5	63.1	288
5	13	3	114.7	124.1	289	18	1	4	58.4	45.7	300	8	5	4	93.4	93.0	261
3	13	3	88.1	94.6	285	14	1	4	73.9	77.6	282	6	5	4	133.5	137.2	277
1	13	3	100.7	100.9	278	12	1	4	62.0	72.9	286	4	5	4	82.8	95.9	270
3	13	3	80.2	99.3	294	10	1	4	53.1	58.3	303	0	5	4	87.0	95.2	275
5	13	3	56.2	69.2	277	8	1	4	71.9	76.8	268	-2	5	4	156.9	154.7	271
7	13	3	98.2	108.3	292	6	1	4	112.8	116.5	269	-6	5	4	57.0	59.3	262
9	13	3	56.8	59.8	282	2	1	4	86.1	96.7	261	-8	5	4	186.3	192.9	267
1	13	3	69.7	65.8	271	0	1	4	223.6	215.3	265	-14	5	4	102.4	108.4	267
1	14	3	53.3	56.2	185	-2	1	4	69.5	72.1	254	-14	6	4	82.8	70.3	3
3	14	3	59.9	60.2	175	-6	1	4	155.1	158.7	259	-12	6	4	111.0	98.7	7
5	15	3	72.9	47.6	277	-8	1	4	136.5	138.6	263	-10	6	4	147.5	150.1	8
3	15	3	61.8	48.8	289	-10	1	4	56.4	35.4	286	-8	6	4	155.5	157.6	16
9	15	3	57.2	50.5	274	-12	1	4	65.5	44.4	254	-6	6	4	71.8	69.8	13
7	15	3	107.6	99.9	280	-14	1	4	59.9	63.9	245	-4	6	4	165.1	172.3	20
5	15	3	80.5	84.9	287	-14	2	4	108.7	98.1	6	-2	6	4	80.5	87.7	7
1	15	3	101.4	106.4	277	-12	2	4	89.9	88.9	5	0	6	4	79.4	84.2	3
1	15	3	69.5	73.1	270	-10	2	4	75.2	71.7	10	2	6	4	95.3	104.0	5
3	15	3	59.5	65.6	276	-8	2	4	75.1	72.9	10	4	6	4	132.9	125.0	9
5	15	3	57.8	50.6	291	-6	2	4	120.5	127.2	16	6	6	4	116.4	125.2	346
7	15	3	67.6	58.6	273	-2	2	4	96.8	89.4	358	8	6	4	72.9	80.2	5
1	15	3	56.9	64.5	282	2	2	4	170.6	166.7	1	10	6	4	60.0	64.8	356
9	16	3	61.6	34.6	200	4	2	4	308.0	299.9	0	12	6	4	107.0	106.8	2
5	16	3	56.1	30.7	195	6	2	4	161.1	165.7	7	14	6	4	70.1	64.3	358
5	16	3	67.5	61.6	196	8	2	4	76.0	70.0	5	18	6	4	69.2	59.4	0
1	16	3	56.8	65.8	208	10	2	4	90.0	99.9	0	16	7	4	66.1	50.1	296
5	17	3	79.7	67.1	313	14	2	4	68.1	59.0	1	14	7	4	62.5	45.3	260
3	17	3	58.1	57.7	300	13	2	4	60.9	52.4	359	10	7	4	59.4	62.1	291
1	17	3	76.5	73.8	292	18	3	4	80.0	51.5	288	8	7	4	74.8	95.7	292
9	17	3	69.2	63.7	276	14	3	4	63.0	71.9	300	6	7	4	65.5	69.8	261
7	17	3	74.4	90.1	297	6	3	4	88.3	97.0	278	4	7	4	110.9	115.9	282
5	17	3	104.0	108.5	273	4	3	4	67.0	68.5	268	2	7	4	73.8	73.7	244
3	17	3	92.4	103.1	266	-2	3	4	58.4	71.6	270	0	7	4	105.5	104.5	272
1	17	3	67.4	83.7	277	-4	3	4	207.8	200.4	268	-2	7	4	93.7	97.9	276
1	17	3	56.9	74.1	300	-6	3	4	148.5	143.8	281	-4	7	4	80.3	90.8	276
3	17	3	58.4	67.0	265	-8	3	4	75.4	82.4	296	-6	7	4	57.0	64.1	261
5	17	3	73.8	71.3	296	-12	3	4	63.9	49.3	269	-10	7	4	54.9	50.6	268
7	17	3	57.5	46.9	276	-14	4	4	74.0	66.4	9	-12	7	4	76.8	80.0	251
4	0	4	113.9	115.0	10	-12	4	4	91.5	94.1	345	-14	8	4	89.1	86.9	3
2	0	4	109.9	112.6	19	-10	4	4	164.9	157.3	351	-12	8	4	104.5	105.3	14
0	0	4	123.3	123.4	1	-8	4	4	192.8	190.7	3	-10	8	4	99.0	93.4	7
8	0	4	184.4	174.9	6	-6	4	4	215.7	220.0	1	-8	8	4	92.5	95.4	19
6	0	4	234.9	230.7	11	-4	4	4	145.5	142.5	7	-6	8	4	65.6	66.2	3
4	0	4	176.4	181.2	3	-2	4	4	57.0	61.4	11	-4	8	4	180.3	169.8	11
2	0	4	224.8	234.6	7	0	4	4	201.8	211.5	3	-2	8	4	132.6	135.7	2
0	0	4	53.9	47.5	12	2	4	4	204.0	195.7	358	0	8	4	144.5	146.1	7

CHAPITRE III

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU "PENTACARBONATOTHORATE DE GUANIDINE TETRAHYDRATE", $\left[C(NH_2)_3\right]_6\left[Th(CO_3)_5\right].4H_2O$.

I - ETUDE EXPERIMENTALE

I - 1. Morphologie des cristaux

Les cristaux, incolores, ont en général des faces bien formées. Le faciès est celui d'une bipyramide à base apparemment hexagonale, dans la classe holoèdre 2/m du système monoclinique (Fig. 6). Le test de piézoélectricité n'a pas été concluant contrairement à l'essai réalisé avec le cristal du complexe cérique.

I - 2. Données cristallographiques

Les diagrammes photographiques établissent l'isomorphisme de ce complexe avec le composé cérique (Chapitre II). Nous avons mesuré les intensités sur un diffractomètre à quatre cercles, pour un demi-espace réciproque, avec le rayonnement monochromatisé de $K\bar{\alpha}$ du molybdène ($\lambda M_o\ K\bar{\alpha} = 0.7107$), jusqu'à $\Theta°$ maximum de 35°. Les paramètres de la maille sont : (première description)

$a = 16.15\ (3)\ \mathring{A}$	$M = 964.1$
$b = 16.70\ (3)$	$Z = 4$
$c = 13.23\ (3)$	$V = 3418\ \mathring{A}^3$
$\gamma = 108.41\ (22)°$	$Dc = 1.92\ gr/cm^3$
Groupe spatial Bb	$Dm = 1.94\ gr/cm^3$

La classe m a été confirmée par l'observation de l'effet de dispersion anomale induite par l'atome de thorium : $\Delta f" = 8$ pour $\lambda = 0.7107\ \mathring{A}$ (International tables for X ray crystallography, 1962), sur les intensités mesurées pour les couples hkl et $\bar{h}\bar{k}l$. Les intensités indépendantes mesurées ont été toutes retenues pour la détermination de la structure sans tenir compte des effets de l'absorption (11.601 réflexions).

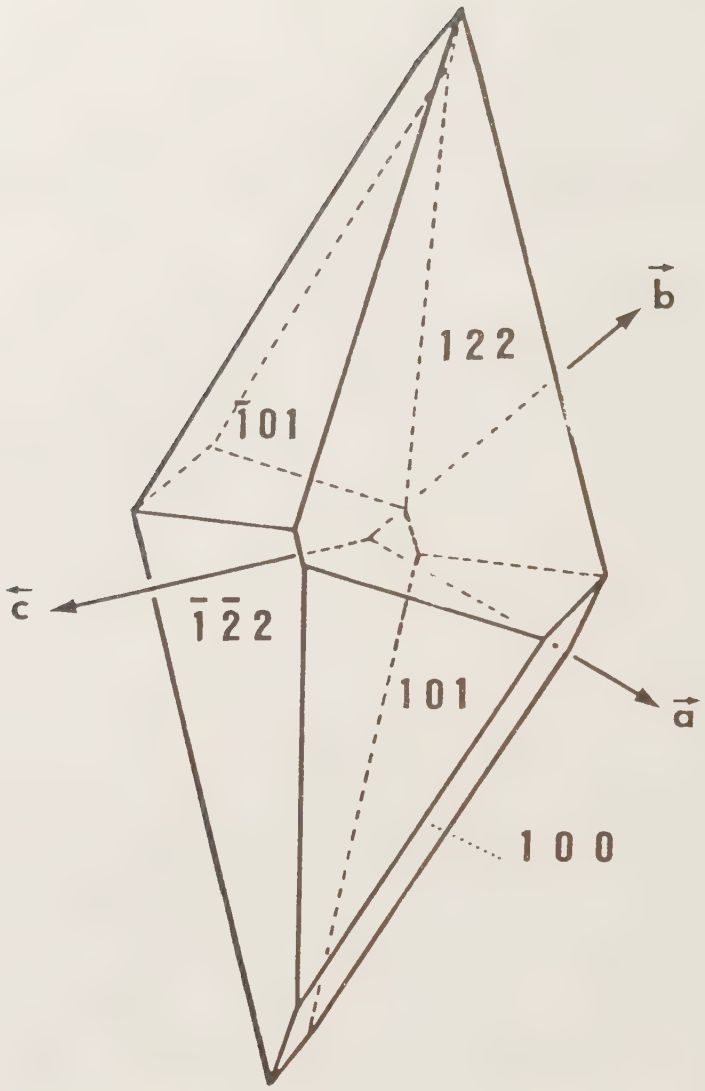

Figure 6.Morphologie du cristal $\left[C(NH_2)_3\right]_6\left[Th(CO_3)_5\right].4H_2O$.

II - ETUDE STRUCTURALE

Nous avons utilisé les mêmes méthodes que précédemment pour déterminer la structure du composé cérique (Chapitre II). Elles nous ont permis, après quelques cycles d'affinement, et en tenant compte de la dispersion anomale pour les atomes de thorium, d'obtenir un coefficient de validité R et une corrélation réduite convergents vers les valeurs : R=0.062 et Rky=0.9976. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température correspondants sont donnés dans le Tableau 6.

La structure présente la même disposition, en assemblage compact, des anions $\left[Th(CO_3)_5\right]^{6-}$, des groupes guanidines et des molécules d'eau, que celle que nous avons décrite dans le cas du composé cérique (Chapitre II).

Une coordinance dix a été signalée dans la littérature pour les nitrates complexes du cérium et du thorium (Malik & Jeffery, 1973, et Mazhar-ul-Haque, Caughlan, Hart & Van Nice, 1971), ainsi qu'une autre coordinance onze pour les mêmes complexes hydratés (Ueki, Zalkin & Templeton, 1966). Šćavničar & Prodić (1965), parlent d'une coordinance douze pour un nitrate complexe double du thorium et magnésium. Les auteurs expliquent cette coordinance élevée par le fait que, au lieu d'avoir autour de l'atome central des atomes d'oxygène indépendants entre eux, ces derniers appartiennent aux groupes ponctuels nitrates, dont les distances O-O sont plus courtes que la somme des rayons atomiques. Cette explication peut s'appliquer au cas des carbonates complexes, qui contiennent cinq groupes carbonates "bidentés", avec un atome central décacoordiné.

Le polyèdre formé autour du thorium est identique à celui décrit antérieurement (Chapitre II), et les distances Th-O varient de 2.429 Å à 2.541 Å (distance moyenne 2.493 Å).

L'étude de cette structure, menée avec une précision supérieure à la précédente, confirme les différences déjà notées dans les distances C-O des groupes CO_3 : comme pour le complexe cérique c'est la nature de l'environnement des atomes d'oxygène qui explique ces variations. La nature des liaisons entre les groupes N-H et les oxygènes voisins et le rôle des quatre

Atome	X	Y	Z
Th	5000(0)	5000(0)	2740(0)
C(1)	3319(6)	4579(6)	3749(9)
C(2)	4946(5)	5025(8)	538(4)
C(3)	6750(9)	5493(9)	3729(12)
C(4)	4955(6)	3220(9)	2867(10)
C(5)	4929(5)	6728(5)	2774(7)
C(6)	3195(10)	1181(11)	3934(15)
C(7)	1056(7)	2470(9)	5339(11)
C(8)	1784(12)	3851(12)	1079(15)
C(9)	3719(10)	3461(8)	6244(12)
C(10)	1308(8)	1431(8)	8778(10)
C(11)	3817(6)	2530(9)	9628(10)
O(1,1)	2584(6)	4399(5)	4188(8)
O(1,2)	3390(5)	4512(4)	2783(6)
O(1,3)	4043(6)	4994(6)	4204(8)
O(2,1)	4379(5)	4484(5)	1051(6)
O(2,2)	5061(6)	5041(8)	-438(4)
O(2,3)	5696(5)	5414(5)	1018(6)
O(3,1)	6013(5)	5088(5)	4222(8)
O(3,2)	6614(4)	5682(4)	2807(6)
O(3,3)	7461(5)	5760(5)	4165(8)
O(4,1)	5620(5)	3831(6)	2258(8)
O(4,2)	4475(6)	3502(6)	3335(8)
O(4,3)	5027(7)	2521(6)	2786(10)
O(5,1)	5378(6)	6427(6)	3480(7)
O(5,2)	4475(5)	6161(7)	2275(9)
O(5,3)	5098(6)	7541(7)	2723(9)

Tableau 6. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($x10^4$). Les écarts types sont données entre parenthèse.

Atome	X	Y	Z
W(1)	2970(12)	1307(12)	6630(18)
W(2)	1376(8)	81(7)	6732(11)
W(3)	3676(11)	36(11)	1741(14)
W(4)	1976(8)	3628(8)	8396(14)
N(6,1)	3114(10)	1655(12)	3146(13)
N(6,2)	3979(9)	1352(10)	4357(13)
N(6,3)	2518(10)	481(11)	4299(13)
N(7,1)	1419(11)	3236(9)	5650(14)
N(7,2)	1417(10)	2263(10)	4471(10)
N(7,3)	503(12)	1867(10)	5911(13)
N(8,1)	2435(8)	4469(9)	767(12)
N(8,2)	1962(10)	3375(11)	1806(14)
N(8,3)	1000(12)	3649(14)	610(17)
N(9,1)	3867(10)	4319(10)	6192(14)
N(9,2)	3715(8)	3002(8)	5406(11)
N(9,3)	3292(8)	3061(9)	7060(12)
N(10,1)	1516(8)	1809(9)	7885(11)
N(10,2)	1168(9)	1869(8)	9571(11)
N(10,3)	991(9)	636(10)	8821(13)
N(11,1)	4528(9)	3056(7)	9141(12)
N(11,2)	3493(9)	2815(9)	10389(9)
N(11,3)	3613(11)	1700(9)	9351(15)

Tableau 6 . (suite)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Th	13(0)	16(0)	19(0)	4(0)	2(0)	1(0)
C(1)	8(1)	9(2)	21(2)	0(1)	4(1)	2(1)
C(2)	5(2)	17(1)	17(2)	5(1)	-7(1)	-7(2)
C(3)	22(3)	26(4)	32(5)	2(3)	-4(3)	-7(3)
C(4)	13(2)	39(5)	38(5)	4(2)	12(3)	7(4)
C(5)	11(1)	6(2)	17(2)	3(1)	-3(1)	-3(1)
C(6)	16(3)	24(5)	42(5)	0(3)	2(4)	-6(4)
C(7)	19(2)	27(4)	42(6)	10(2)	1(3)	-8(3)
C(8)	27(3)	25(5)	36(7)	10(3)	-7(4)	3(4)
C(9)	35(4)	19(3)	43(6)	18(3)	-6(4)	3(3)
C(10)	20(2)	30(3)	29(5)	16(2)	3(3)	7(3)
C(11)	15(2)	27(3)	30(5)	8(2)	-4(2)	-1(3)
O(1,1)	18(2)	28(2)	37(3)	5(1)	11(2)	4(2)
O(1,2)	15(2)	25(2)	26(3)	4(1)	10(2)	5(2)
O(1,3)	10(6)	30(3)	22(7)	6(3)	-1(5)	-2(3)
O(2,1)	12(3)	22(2)	21(4)	6(2)	3(6)	-4(3)
O(2,2)	13(3)	33(2)	25(4)	7(2)	2(6)	-5(3)
O(2,3)	11(3)	21(2)	24(4)	6(2)	3(6)	-5(3)
O(3,1)	5(6)	26(3)	24(7)	6(3)	-8(5)	4(3)
O(3,2)	11(5)	25(3)	23(5)	-10(2)	-8(4)	2(3)
O(3,3)	12(5)	34(3)	38(5)	3(3)	-19(4)	-2(3)
O(4,1)	23(9)	19(5)	33(7)	8(5)	25(5)	0(4)
O(4,2)	30(5)	18(3)	56(5)	7(3)	24(4)	5(3)
O(4,3)	46(5)	12(3)	58(5)	11(3)	10(4)	0(3)
O(5,1)	38(5)	21(3)	43(5)	10(3)	-28(4)	-7(3)
O(5,2)	17(9)	22(5)	49(7)	7(5)	-10(5)	-7(4)
O(5,3)	29(5)	21(4)	50(5)	4(3)	-19(4)	-5(3)

Tableau 6 (suite).

$$T=\exp-\left[\beta_{11}h^2a^{*2}+\beta_{22}k^2b^{*2}+\beta_{33}l^2c^{*2}+2\beta_{12}a^*b^*\cos\gamma^*+2\beta_{13}a^*c^*\cos\beta^*+2\beta_{23}b^*c^*\cos\alpha^*\right]$$

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
W(1)	62(10)	50(8)	84(16)	9(7)	7(10)	-15(9)
W(2)	26(4)	37(4)	49(7)	11(3)	-7(4)	-15(4)
W(3)	47(6)	66(7)	55(10)	19(5)	16(6)	5(6)
W(4)	28(4)	27(4)	71(7)	10(3)	-10(4)	3(4)
N(6,1)	34(4)	40(7)	46(7)	3(4)	-18(5)	9(5)
N(6,2)	18(4)	30(5)	38(7)	6(3)	-7(4)	8(4)
N(6,3)	25(4)	47(7)	49(6)	5(4)	4(4)	4(5)
N(7,1)	38(5)	27(5)	42(9)	11(4)	12(5)	-4(5)
N(7,2)	37(6)	41(5)	42(6)	9(5)	5(5)	-12(4)
N(7,3)	41(5)	37(6)	44(8)	12(5)	6(5)	7(6)
N(8,1)	18(4)	25(4)	52(5)	-5(3)	-11(4)	20(4)
N(8,2)	33(4)	26(5)	52(7)	-6(4)	2(5)	14(5)
N(8,3)	23(5)	47(6)	61(11)	2(4)	-4(6)	-8(7)
N(9,1)	52(5)	25(6)	49(9)	7(4)	2(5)	2(6)
N(9,2)	36(4)	27(3)	38(5)	4(3)	14(3)	0(3)
N(9,3)	42(5)	40(5)	50(7)	8(4)	15(4)	8(4)
N(10,1)	52(5)	41(5)	42(8)	26(4)	21(5)	22(5)
N(10,2)	39(4)	31(5)	40(9)	10(4)	-5(5)	-6(5)
N(10,3)	40(5)	35(5)	43(8)	4(4)	-8(4)	4(5)
N(11,1)	28(4)	16(3)	45(5)	-1(3)	5(4)	-1(3)
N(11,2)	36(4)	37(5)	35(5)	10(4)	5(3)	-7(4)
N(11,3)	33(5)	19(5)	56(9)	-7(4)	8(6)	-8(5)

Tableau 6 (suite).

molécules d'eau présentent une complète identité dans les complexes cérique et thorique.

Les distances et les angles sont consignés dans le Tableau 7.

ANGLES DU POLYEDRE

O(1,3)	O(1,2)	O(4,2)	71.65(0.40)°
O(1,3)	"	O(5,2)	76.57(0.42)
O(4,2)	"	O(2,1)	75.07(0.33)
O(2,1)		O(5,2)	69.03(0.34)
O(1,2)	O(1,3)	O(5,2)	61.15(0.40)
O(1,2)	"	O(4,2)	65.0 (0.40)
O(5,2)	"	O(5,1)	40.8 (0.35)
O(5,1)	"	O(3,1)	58.0 (0.35)
O(3,1)	"	O(4,2)	63.17(0.34)
O(1,2)	O(2,1)	O(4,2)	53.57(0.29)
O(1,)	"	O(5,2)	56.06(0.31)
O(4,2)	"	O(4,)	40.05(0.30)
O(4,1)	"	O(2,3)	70.26(0.37)
O(2,3)	"	O(5,2)	67.87(0.36)
O(2,1)	O(2,3)	O(4,1)	67.46(0.36)
O(2,1)	"	O(5,2)	71.36(0.37)
O(4,1)	"	O(3,2)	63.59(0.31)
O(3,2)	"	O(5,1)	47.85(0.27)
O(5,1)	"	O(5,2)	33.96(0.29)
O(3,2)	O(3,1)	O(4,1)	65.31(0.37)
O(3,2)	"	O(5,1)	65.04(0.38)
O(4,1)	"	O(4,2)	40.70(0.31)
O(4,2)	"	O(1,3)	56.65(0.32)
O(1,3)	"	O(5,1)	55.79(0.34)
O(3,1)	O(3,2)	O(5,1)	69.84(0.38)
O(3,1)	"	O(4,1)	74.43(0.37)
O(5,1)	"	O(2,3)	85.55(0.34)
O(2,3)	"	O(4,1)	63.38(0.31)

Tableau 7. Distances interatomiques et angles.

O( )	O(4,1)	O(3,1)	68.52(0.41)°
O(4,2)	"	- O(2,1)	= 80.54(0.42)
O(,1)	"	- O(3,2)	= 40.26(0.29)
O(,3)	"	- O(2,3)	= 53.03(0.36)
O(2,3)	"	- O(2,1)	= 42.29(0.36)

O(4,1)	- O(4,2)	- O(2,1)	= 59.41(0.39)
O(4,1)	- "	- O(3,1)	= 70.78(0.41)
O(2,1)	- "	- O(1,2)	= 51.36(0.30)
O(1,2)	- "	- O(1,3)	= 43.28(0.33)
O(1,3)	- "	- O(3,1)	= 60.18(0.34)

O(5,2)	- O(5,1)	- O(2,3)	= 55.79( )
O(5,2)	- "	- O(1,3)	= 77.69(0.48)
O(2,3)	- "	- O(3,2)	= 46.60(0.28)
O(3,2)	- "	- O(3,1)	= 45.11(0.33)
O(3,1)	- "	- O(1,3)	= 66.16(0.37)

O(5,1)	- O(5,2)	- O(1,3)	= 61.47(0.45)
O(5,1)	- "	- O(2,3)	= 90.25(0.47)
O(1,3)	- "	- O(1,2)	= 42.28(0.33)
O(1,2)	- "	- O(2,1)	= 54.91(0.32)
O(2,1)	- "	- O(2,3)	= 40.77(0.30)

Tableau 7 (suite).

ANGLES DES GROUPES GUANIDINES

N(6,1) - C(6) - N(6,2) = 117.63(1.62)°
N(6,1) - C(6) - N(6,3) = 124.12(1.61)
N(6,2) - C(6) - N(6,3) = 118.13(1.57)

N(7,1) - C(7) - N(7,2) = 114.62(1.36)
N(7,1) - C(7) - N(7,3) = 123.12(1.44)
N(7,2) - C(7) - N(7,3) = 120.84(1.35)

N(8,1) - C(8) - N(8,2) = 115.71(1.63)
N(8,1) - C(8) - N(8,3) = 121.02(1.73)
N(8,2) - C(8) - N(8,3) = 122.85(1.76)

N(9,1) - C(9) - N(9,2) = 121.27(1.34)
N(9,1) - C(9) - N(9,3) = 116.86(1.36)
N(9,2) - C(9) - N(9,3) = 118.03(1.32)

N(10,1) - C(10) - N(10,2) = 119.79(1.24)
N(10,1) - C(10) - N(10,3) = 119.68(1.33)
N(10,2) - C(10) - N(10,3) = 117.21(1.32)

N(11,1) - C(11) - N(11,2) = 119.05(1.21)
N(11,1) - C(11) - N(11,3) = 114.13(1.24)
N(11,2) - C(11) - N(11,3) = 125.86(1.29)

N-C-N = 119.44(1.43)°

Tableau 7 (suite)

ANGLES DES GROUPES CARBONATES

O(1,1) - C(1) - O(1,2) = 122.32 (0.93)°
O(1,1) - C(1) - O(1,3) = 121.96 (0.96)
O(1,2) - C(1) - O(1,3) = 114.45 (0.91)

O(2,1) - C(2) - O(2,2) = 127.88 (0.86)
O(2,1) - C(2) - O(2,3) = 115.70 (0.80)
O(2,2) - C(2) - O(2,3) = 110.99 (0.81)

O(3,1) - C(3) - O(3,2) = 112.93 (1.15)
O(3,1) - C(3) - O(3,3) = 122.22 (1.23)
O(3,2) - C(3) - O(3,3) = 124.04 (1.23)

O(4,1) - C(4) - O(4,2) = 115.60 (1.06)
O(4,1) - C(4) - O(4,3) = 110.46 (1.08)
O(4,2) - C(4) - O(4,3) = 133.93 (1.24)

O(5,1) - C(5) - O(5,2) = 110.33 (0.86)
O(5,1) - C(5) - O(5,3) = 117.31 (0.84)
O(5,2) - C(5) - O(5,3) = 132.22 (0.93)

O-C-O = 119.49(0.99)°

Tableau 7 (suite)

DISTANCES ENTRE Th-O

Th - O(1,2) = 2.468 (8) Å
" - O(1,3) = 2.476 (10)
" - O(2,1) = 2.488 (8)
" - O(2,3) = 2.537 (8)
" - O(3,1) = 2.528 (9)
" - O(3,2) = 2.496 (7)
" - O(4,1) 2.541 (10)
" - O(4,2) = 2.502 (10)
" - O(5,1) = .468 (10)
" - O(5,2) = .429 (11)

Th-O = 2.493(9) Å

DISTANCES DU POLYEDRE

O(1,2) - O(1,3) = 2.181 (13) Å
" - O(2,1) = 2.801 (11)
" - O(4,2) = 2.885 (13)
" - O(5,2) = 2.840 (13)

O(1,3) - O(3,1) = 3.136 (13)
" - O(4,2) = 3.020 (14)
" O(5,1) = 2.835 (14)
" - O(5,2) = 3.153 (14)

O(2,1) - O(2,3) = 2.203 (11)
" - O(4,1) = 3.024 (13)
" - O(4,2) = 3.465 (13)
" - O(5,2) = 3.196 (13)

O(2,3) O(3,2) = 2.753 (11)
" - O(4,1) = 3.081 (13)
" - O(5,1) = 3.778 (13)
" - O(5,2) = 3.125 (13)

O(3,1) - O(3,2) = 2.196 (12)
" - O(4,1) = 3.273 (13)
" - O(4,2) = 3.225 (14)
" - O(5,1) = 2.909 (14)

O(3,2) - O(4,1) = 3.087 (12,
" - O(5,1) = 2.810 (12)

O(4,1) O(4,2) = 2.260 (14)
O(5,1) - O(5,2) = 2.111 (15)

Tableau 7 (suite)

DISTANCES DES GROUPES CARBONATES

C(1) - O(1,1) = 1.269 (14) Å		
" - O(1,2) = 1.290 (13)		
" - O(1,3) = 1.304 (14)		
C(2) - O(2,1) = 1.262 (12)		
" - O(2,2) = 1.303 (13)		
" - O(2,3) = 1.339 (12)		
C(3) - O(3,1) = 1.338 (18)		
" - O(3,2) = 1.296 (17)		
" - O(3,3) = 1.236 (18)		
C(4) - O(4,1) = 1.467 (16)		
" - O(4,2) = 1.199 (16)		
" - O(4,3) = 1.214 (17)		
C(5) - O(5,1) = 1.372 (13)		
" - O(5,2) = 1.197 (13)	C-O = 1.306(14)Å ligand	
" - O(5,3) = 1.300 (14)	C-O = 1.264(15)Å terminal	
O(1,1) - O(1,2) = 2.242 (12)		
O(1,1) - O(1,3) = 2.250 (14)		
O(1,2) - O(1,3) = 2.181 (13)		
O(2,1) - O(2,2) = 2.305 (12)		
O(2,1) - O(2,3) = 2.203 (11)		
O(2,2) - O(2,3) = 2.178 (12)		
O(3,1) - O(3,2) = 2.196 (12)		
O(3,1) - O(3,3) = 2.254 (13)		
O(3,2) - O(3,3) = 2.236 (12)		
O(4,1) - O(4,2) = 2.260 (14)		
O(4,1) - O(4,3) = 2.207 (15)		
O(4,2) - O(4,3) = 2.221 (15)		
O(5,1) - O(5,2) = 2.111 (15)	O-O = 2.227(13)Å	
O(5,1) - O(5,3) = 2.282 (15)		
O(5,2) - O(5,3) = 2.283 (15)		

Tableau 7 (suite)

DISTANCES DES GROUPES GUANIDINES

C(6)	- N(6,1) = 1.341 (26) Å	
"	- N(6,2) = 1.330 (25)	
"	- N(6,3) = 1.410 (25)	
C(7)	- N(7,1) = 1.295 (22)	
"	- N(7,2) = 1.380 (20)	
"	- N(7,3) = 1.348 (22)	
C(8)	- N(8,1) = 1.287 (24	
"	- N(8,2) = 1.335 (26)	
"	- N(8,3) = 1.353 (29)	
C(9)	- N(9,1) 1.379 (22)	
"	- N(9,2) = 1.347 (20)	
"	- N(9,3) = 1.340 (21)	
C(10)	- N(10,1) = 1.332 (19)	
"	- N(10,2) = 1.338 (19)	
"	- N(10,3) = 1.265 (21)	
C(11)	- N(11,1) = 1.367 (19)	
"	- N(11,2) = 1.292 (19)	C-N = 1.339(22)
"	- N(11,3) = 1.370 (21)	
N(6,1)	- N(6,2) = 2.285 (24)	
N(6,1)	- N(6,3) = 2.430 (25)	
N(6,2)	- N(6,3) = 2.350 (24)	
N(7,1)	- N(7,2) = 2.252 (23)	
N(7,1)	- N(7,3) = 2.325 (25)	
N(7,2)	- N(7,3) = 2.372 (23)	

Tableau 7 (suite)

N(8,1) - N(8,2) = 2.220 (23) Å .
N(8,1) - N(8,3) = 2.298 (26)
N(8,2) - N(8,3) = 2.361 (28)

N(9,1) - N(9,2) = 2.376 (21)
N(9,1) - N(9,3) = 2.316 (22)
N(9,2) - N(9,3) = 2.304 (20)

N(10,1) - N(10,2) = 2.309 (20)
N(10,1) - N(10,3) = 2.245 (21)
N(10,2) - N(10,3) = 2.222 (21)

N(11,1) - N(11,2) = 2.293 (20)
N(11,1) - N(11,3) = 2.298 (22)
N(11,2) - N(11,3) = 2.371 (22)

N-N = 2.313(23)Å

Tableau 7 (suite)

DISTANCES DES LIAISONS

W(1)	- W(2)	= 2.741 (25)	Å
"	- N(9,3)	= 2.867 (26)	
"	- N(10,1)	= 3.195 (25)	
"	- O(5,2)	= 2.906 (24)	
W(2)	- N(10,3)	= 3.040 (21)	
"	- O(1,1)	= 2.826 (16)	
"	- O(2,2)	= 2.711 (16)	
W(3)	- W(4)	= 3.005 (23)	
"	- N(9,1)	= 3.039 (24)	
"	- O(3,3)	= 2.872 (20)	
"	- O(2,2)	= 2.821 (20)	
W(4)	- N(10,1)	= 2.970 (20)	
"	- N(9,3)	= 3.132 (21)	
"	- O(4,1)	= 2.765 (18)	
N(6,1)	- O(3,2)	= 2.759 (19)	
"	- O(4,3)	= 3.008 (21)	
N(6,2)	- O(1,3)	= 2.988 (19)	
"	- O(4,3)	= 2.984 (20)	
N(6,3)	- O(1,1)	= 2.721 (20)	
"	- O(2,3)	= 2.940 (19)	
N(7,1)	- O(1,1)	= 2.958 (20)	
"	- O(4,1)	= 2.826 (20)	
N(7,2)	- O(2,3)	= 3.008 (17)	
N(7,3)	- O(2,2)	= 2.971 (20)	
"	- O(4,3)	= 2.910 (21)	
N(8,1)	- O(1,2)	= 3.070 (17)	
"	- O(3,3)	= 3.015 (17)	
N(8,2)	- O(1,2)	= 2.798 (19)	
"	- O(5,3)	= 2.957 (20)	
N(8,3)	- O(3,1)	= 3.019 (24)	
"	- O(5,3)	= 2.951 (24)	

Tableau 7 (suite)

N(9,1)	- O(1,3)	= 2.839	(19)	Å
N(9,2)	- O(4,2)	= 3.010	(17)	
N(10,2)	- O(5,1)	= 2.868	(17)	
N(10,3)	- O(3,1)	= 2.750	(19)	
N(11,1)	- O(2,2)	= 3.200	(17)	
"	- O(5,3)	= 2.857	(18)	
N(11,2)	- O(2,1)	= 2.840	(16)	
N(11,3)	- O(3,3)	= 2.817	(20)	
"	- O(5,2)	= 2.857	(20)	

Tableau 7 (suite)

FACTEURS DE STRUCTURE

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
-8	-20	0	82.0	69.1	8	-12	-15	0	28.8	0.01000		-14	-10	0	115.1	105.5	7
-6	-20	0	83.7	80.7	23	-16	-14	0	54.4	49.4	15	-12	-10	0	113.9	102.4	356
-4	-20	0	90.6	77.6	9	-14	-14	0	65.9	65.0	19	-10	-10	0	132.2	126.9	12
-2	-20	0	111.0	98.4	5	-12	-14	0	78.2	76.6	19	-8	-10	0	146.7	134.8	11
0	-20	0	121.0	108.6	10	-10	-14	0	95.6	87.1	2	-6	-10	0	204.2	188.3	358
2	-20	0	101.3	96.3	19	-8	-14	0	139.7	139.0	19	-4	-10	0	180.6	166.6	9
4	-20	0	93.1	90.3	13	-6	-14	0	115.1	100.7	12	-2	-10	0	258.1	238.0	8
6	-20	0	77.8	78.3	24	-4	-14	0	122.2	104.3	0	0	-10	0	118.5	116.5	13
8	-20	0	84.1	80.9	17	-2	-14	0	146.0	133.1	6	2	-10	0	211.9	202.9	11
10	-20	0	103.8	103.0	12	0	-14	0	160.3	154.0	19	4	-10	0	167.5	150.5	10
12	-20	0	101.0	92.4	4	2	-14	0	135.3	122.0	10	6	-10	0	178.1	172.2	8
14	-20	0	88.9	83.7	6	4	-14	0	150.0	149.5	17	8	-10	0	232.4	220.4	8
18	-20	0	73.0	67.1	16	6	-14	0	120.8	113.2	8	10	-10	0	210.6	203.2	10
20	-20	0	52.1	55.1	24	8	-14	0	160.8	150.1	7	12	-10	0	142.8	137.1	10
22	-20	0	57.9	61.0	14	10	-14	0	164.6	156.2	1	14	-10	0	170.2	164.9	11
-12	-18	0	73.2	67.0	15	12	-14	0	120.5	117.7	13	16	-10	0	145.9	143.8	16
-10	-18	0	60.8	51.6	6	14	-14	0	99.7	95.1	14	18	-10	0	111.6	107.0	7
-8	-18	0	81.0	81.9	8	16	-14	0	96.5	92.0	16	20	-10	0	91.6	98.7	3
-6	-18	0	109.4	99.9	14	18	-14	0	70.0	65.7	19	22	-10	0	95.9	101.5	14
-4	-18	0	103.9	89.8	1	20	-14	0	90.0	90.6	17	24	-10	0	58.7	64.4	13
-2	-18	0	104.4	97.3	5	22	-14	0	83.0	89.1	12	26	-10	0	55.5	51.2	14
0	-18	0	133.0	126.4	21	24	-14	0	65.1	68.0	8	14	-9	0	0.0	0.01000	
2	-18	0	91.3	81.3	15	2	-13	0	21.4	0.01000		4	-9	0	15.8	0.01000	
4	-18	0	104.6	100.7	6	0	-13	0	20.2	0.0	110	2	-9	0	15.5	0.0	106
6	-18	0	95.1	102.4	21	-2	-13	0	26.5	0.01000		0	-9	0	19.5	0.01000	
8	-18	0	93.4	85.8	19	-6	-13	0	19.9	0.01000		-2	-9	0	20.3	0.0	113
10	-18	0	111.7	104.5	10	-18	-12	0	64.5	59.2	4	-4	-9	0	19.2	0.01000	
12	-18	0	143.7	135.6	8	-16	-12	0	74.8	68.1	12	-20	-8	0	67.3	61.2	13
14	-18	0	120.8	114.2	8	-14	-12	0	101.8	101.3	14	-18	-8	0	77.9	75.6	13
16	-18	0	93.9	87.3	12	-12	-12	0	85.4	79.6	11	-16	-8	0	106.0	100.8	17
18	-18	0	71.1	70.8	24	-10	-12	0	152.8	140.6	8	-14	-8	0	117.4	115.8	13
20	-18	0	70.0	71.9	22	-8	-12	0	217.1	209.3	12	-12	-8	0	125.1	113.8	10
22	-18	0	63.2	74.6	19	-6	-12	0	174.1	161.5	4	-10	-8	0	247.1	241.0	11
24	-17	0	26.4	0.01000		-4	-12	0	180.8	162.9	4	-8	-8	0	165.6	156.7	21
-14	-16	0	65.9	58.9	16	-2	-12	0	230.8	228.4	11	-6	-8	0	189.9	169.8	14
-12	-16	0	94.0	86.0	17	0	-12	0	200.3	194.0	16	-4	-8	0	155.9	141.4	9
-10	-16	0	84.9	71.6	8	2	-12	0	195.9	183.6	4	-2	-8	0	322.2	314.0	13
-8	-16	0	103.0	99.7	18	4	-12	0	183.1	181.4	17	0	-8	0	253.3	238.4	12
-6	-16	0	105.0	94.7	6	6	-12	0	217.7	210.7	2	2	-8	0	349.3	355.6	8
-4	-16	0	118.7	105.1	11	8	-12	0	251.0	241.2	2	4	-8	0	325.5	312.6	0
-2	-16	0	132.4	121.7	11	10	-12	0	230.9	224.4	6	6	-8	0	287.1	277.3	4
0	-16	0	204.4	195.7	9	12	-12	0	190.0	182.3	7	8	-8	0	250.2	244.3	5
2	-16	0	172.7	164.9	2	14	-12	0	166.0	155.9	4	10	-8	0	281.6	276.6	6
4	-16	0	153.5	140.5	11	16	-12	0	132.0	136.0	21	12	-8	0	120.3	111.6	8
6	-16	0	137.3	136.7	14	18	-12	0	90.1	96.9	29	14	-8	0	158.1	153.7	10
8	-16	0	177.8	172.2	7	20	-12	0	107.0	112.9	12	16	-8	0	124.4	113.2	7
10	-16	0	170.9	170.2	3	22	-12	0	93.5	96.5	2	18	-8	0	134.2	133.3	1
12	-16	0	136.8	136.0	14	24	-12	0	65.6	66.7	9	20	-8	0	116.3	120.3	2
14	-16	0	94.3	92.5	7	24	-11	0	0.0	0.01000		22	-8	0	89.3	95.7	8
16	-16	0	110.9	104.7	7	0	-11	0	18.6	0.0	111	24	-8	0	62.9	60.0	5
18	-16	0	107.1	112.0	13	-2	-11	0	15.2	0.01000		26	-8	0	47.4	52.9	20
20	-16	0	81.5	82.5	8	-4	-11	0	16.2	0.01000		6	-7	0	18.1	0.01000	
22	-16	0	74.5	75.0	7	-12	-11	0	0.0	0.01000		4	-7	0	18.2	0.01000	
24	-16	0	65.2	67.2	12	-18	-10	0	66.5	66.6	11	2	-7	0	14.8	0.01000	
-2	-15	0	19.2	0.01000		-16	-10	0	60.9	55.2	16	0	-7	0	17.0	0.01000	

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
-2	-7	0	16.9	0.0	125	18	-4	0	134.3	134.9	5	4	0	0	131.0	139.9	5
-22	-6	0	77.4	78.6	4	20	-4	0	111.3	118.9	9	6	0	0	316.9	325.6	5
-20	-6	0	72.0	69.2	10	22	-4	0	82.6	85.9	3	8	0	0	310.9	310.2	9
-18	-6	0	83.4	82.0	4	24	-4	0	64.2	61.9	9	10	0	0	179.9	174.3	7
-16	-6	0	129.1	127.1	8	20	-3	0	0.0	0.01000		12	0	0	221.3	220.3	3
-14	-6	0	150.6	141.4	4	8	-3	0	12.6	0.01000		14	0	0	139.3	135.7	4
-12	-6	0	120.7	113.2	10	6	-3	0	16.1	0.0	129	16	0	0	179.2	180.3	1
-10	-6	0	248.7	249.2	13	4	-3	0	24.1	0.01000		18	0	0	133.9	139.2	10
-8	-6	0	189.6	191.7	2	2	-3	0	24.5	0.01000		20	0	0	127.0	133.0	11
-6	-6	0	239.7	233.2	359	0	-3	0	25.2	0.01000		22	0	0	72.4	79.9	9
-4	-6	0	195.5	185.8	1	-2	-3	0	25.4	0.01000		24	0	0	59.9	72.1	21
-2	-6	0	71.2	71.5	29	-4	-3	0	18.2	0.01000		20	1	0	0.0	0.01000	
0	-6	0	401.6	385.7	0	-6	-3	0	12.4	0.01000		18	1	0	0.0	0.01000	
2	-6	0	530.1	601.1	4	-16	-3	0	0.0	0.01000		12	1	0	0.0	0.01000	
4	-6	0	149.5	143.4	5	-24	-2	0	66.4	69.6	10	10	1	0	0.0	0.01000	
6	-6	0	331.8	338.0	0	-22	-2	0	74.5	78.0	14	4	1	0	21.6	0.01000	
8	-6	0	242.8	235.0	5	-20	-2	0	84.7	84.2	19	2	1	0	20.5	0.01000	
10	-6	0	176.6	172.9	16	-18	-2	0	108.5	106.0	11	-4	1	0	23.6	0.01000	
12	-6	0	135.7	132.7	21	-16	-2	0	140.0	135.6	6	-6	1	0	14.4	0.01000	
14	-6	0	191.3	195.7	18	-14	-2	0	119.4	106.9	4	-8	1	0	13.9	0.01000	
16	-6	0	119.4	113.7	17	-12	-2	0	275.9	272.0	5	-24	2	0	58.5	60.6	11
18	-6	0	116.7	114.2	9	-10	-2	0	163.3	150.8	7	-22	2	0	58.1	57.7	11
20	-6	0	130.2	139.6	9	-8	-2	0	158.9	153.4	20	-20	2	0	106.4	112.2	8
22	-6	0	113.3	126.4	9	-6	-2	0	197.7	198.1	9	-18	2	0	118.9	124.5	16
24	-6	0	63.5	70.5	15	-4	-2	0	225.5	207.8	4	-16	2	0	122.0	118.6	14
24	-5	0	0.0	0.01000		-2	-2	0	161.6	149.9	16	-14	2	0	160.0	156.6	11
20	-5	0	0.0	0.01000		2	-2	0	263.2	285.5	7	-12	2	0	215.5	209.6	7
6	-5	0	11.2	0.0	113	4	-2	0	360.9	402.3	6	-10	2	0	222.3	209.2	5
4	-5	0	22.9	0.01000		6	-2	0	61.6	70.6	28	-8	2	0	318.5	308.1	0
2	-5	0	22.4	0.0	113	8	-2	0	312.2	313.1	10	-6	2	0	62.3	67.9	23
0	-5	0	25.0	0.01000		10	-2	0	217.3	210.9	10	-4	2	0	378.1	400.4	2
-2	-5	0	22.6	0.01000		12	-2	0	212.4	209.8	7	-2	2	0	256.8	284.4	5
-4	-5	0	16.4	0.01000		14	-2	0	160.8	154.3	6	2	2	0	152.3	145.4	8
-6	-5	0	17.2	0.01000		16	-2	0	119.5	115.6	7	4	2	0	213.1	211.7	12
-20	-5	0	0.0	0.01000		18	-2	0	122.1	119.3	3	6	2	0	190.2	197.1	7
-22	-4	0	69.9	65.8	23	20	-2	0	103.9	113.0	11	8	2	0	154.3	144.2	2
-20	-4	0	76.3	73.6	18	22	-2	0	61.2	61.1	22	10	2	0	153.8	153.9	13
-18	-4	0	107.1	102.7	10	24	-2	0	63.4	62.3	17	12	2	0	267.3	272.2	5
-16	-4	0	107.3	104.8	12	16	-1	0	0.0	0.01000		14	2	0	116.4	113.7	20
-14	-4	0	137.0	126.0	10	6	-1	0	16.1	0.01000		16	2	0	137.2	137.6	11
-12	-4	0	107.1	103.0	11	4	-1	0	24.0	0.01000		18	2	0	101.1	105.4	10
-10	-4	0	249.6	243.9	10	-2	-1	0	20.9	0.01000		20	2	0	77.8	85.3	13
-8	-4	0	348.8	339.9	2	-4	-1	0	22.2	0.01000		22	2	0	73.1	76.8	9
-6	-4	0	278.4	260.8	9	-6	-1	0	15.3	0.01000		24	2	0	65.6	70.3	13
-4	-4	0	306.4	294.9	11	-24	0	0	73.1	67.1	2	22	3	0	0.0	0.01000	
-2	-4	0	302.7	293.1	3	-22	0	0	78.0	81.1	13	18	3	0	0.0	0.01000	
0	-4	0	308.0	306.6	11	-20	0	0	126.7	131.0	5	16	3	0	0.0	0.01000	
2	-4	0	399.0	438.3	5	-18	0	0	135.9	137.5	6	6	3	0	0.0	0.01000	
4	-4	0	177.4	172.9	0	-16	0	0	195.1	184.8	12	4	3	0	11.0	0.01000	
6	-4	0	309.7	307.0	4	-14	0	0	144.6	140.5	15	2	3	0	18.5	0.01000	
8	-4	0	340.7	347.0	3	-12	0	0	227.1	223.5	10	0	3	0	20.6	0.01000	
10	-4	0	196.6	188.8	6	-10	0	0	183.2	175.6	10	-2	3	0	19.8	0.01000	
12	-4	0	253.4	253.6	6	-8	0	0	320.2	306.6	1	-4	3	0	20.4	0.01000	
14	-4	0	221.7	219.0	6	-6	0	0	327.4	324.5	4	-6	3	0	15.3	0.01000	
16	-4	0	137.6	130.9	11	-4	0	0	134.9	148.2	19	-10	3	0	0.0	0.01000	

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
24	4	0	67.9	64.4	18	14	6	0	140.3	144.9	13	-4	10	0	154.6	150.3	10
22	4	0	83.6	90.5	18	16	6	0	122.3	127.3	9	-2	10	0	107.3	109.9	3
20	4	0	114.2	118.6	8	18	6	0	81.3	86.8	19	0	10	0	110.1	116.3	13
18	4	0	135.4	137.4	12	20	6	0	57.6	71.0	16	2	10	0	240.4	235.9	4
16	4	0	139.3	130.0	9	22	6	0	76.5	81.3	15	4	10	0	166.3	166.3	8
14	4	0	223.4	219.1	6	16	7	0	0.0	0.01000		6	10	0	187.6	196.4	16
12	4	0	255.0	253.6	6	14	7	0	0.0	0.01000		8	10	0	134.5	133.7	8
10	4	0	194.6	190.3	10	12	7	0	0.0	0.01000		10	10	0	123.3	125.0	7
-8	4	0	344.8	347.8	5	8	7	0	0.0	0.01000		12	10	0	108.7	112.5	25
-6	4	0	311.9	307.8	6	6	7	0	0.0	0.01000		14	10	0	108.2	107.1	12
-4	4	0	171.5	184.2	20	4	7	0	0.0	0.01000		16	10	0	53.6	55.8	18
-2	4	0	373.4	436.4	2	-12	7	0	0.0	0.01000		18	10	0	61.5	67.5	14
0	4	0	290.2	300.1	0	-14	7	0	0.0	0.01000		18	11	0	0.0	0.01000	
2	4	0	296.0	295.8	8	-26	7	0	0.0	0.01000		14	11	0	0.0	0.01000	
4	4	0	287.0	289.1	0	-26	8	0	54.8	50.3	9	10	11	0	0.0	0.01000	
6	4	0	262.4	257.4	3	-24	8	0	63.7	64.7	22	8	11	0	0.0	0.01000	
8	4	0	333.7	342.3	7	-22	8	0	89.3	96.9	12	6	11	0	0.0	0.0	298
10	4	0	239.3	239.7	1	-20	8	0	113.1	124.9	15	4	11	0	0.0	0.01000	
12	4	0	186.1	189.2	3	-18	8	0	131.5	138.3	15	2	11	0	0.0	0.01000	
14	4	0	131.7	125.7	10	-1	8	0	122.0	116.4	15	0	11	0	0.0	0.01000	
16	4	0	102.8	104.4	11	-16	8	0	150.4	152.7	7	-2	11	0	0.0	0.01000	
18	4	0	100.2	102.8	10	-12	8	0	118.4	116.1	17	-4	11	0	0.0	0.01000	
20	4	0	64.0	70.8	9	-10	8	0	276.4	275.5	4	-8	11	0	0.0	0.01000	
22	4	0	57.8	60.4	3	-8	8	0	239.6	245.1	7	-12	11	0	0.0	0.01000	
18	5	0	0.0	0.01000		-6	8	0	273.2	279.2	7	-24	12	0	67.1	68.4	15
16	5	0	0.0	0.01000		-4	8	0	305.1	317.2	9	-22	12	0	92.8	100.2	15
14	5	0	0.0	0.01000		-2	8	0	329.8	351.5	0	-20	12	0	105.1	110.7	5
12	5	0	0.0	0.01000		0	8	0	235.1	233.0	1	-18	12	0	92.7	84.7	354
0	5	0	13.5	0.01000		2	8	0	298.2	305.6	357	-16	12	0	131.3	126.8	357
-2	5	0	15.1	0.01000		4	8	0	146.2	143.4	13	-14	12	0	155.8	159.7	11
-4	5	0	14.6	0.0	300	6	8	0	176.6	164.6	3	-12	12	0	191.7	192.2	7
-6	5	0	12.7	0.01000		8	8	0	151.1	145.9	358	-10	12	0	221.9	224.4	6
10	5	0	0.0	0.01000		10	8	0	231.9	236.1	0	-8	12	0	239.2	244.6	9
12	5	0	0.0	0.01000		12	8	0	116.1	114.2	11	-6	12	0	204.2	214.2	10
16	5	0	0.0	0.01000		14	8	0	112.3	113.3	6	-4	12	0	167.6	172.9	359
24	5	0	0.0	0.01000		16	8	0	99.4	98.5	4	-2	12	0	183.4	185.5	11
24	6	0	63.7	68.8	9	18	8	0	74.7	75.0	11	0	12	0	186.3	186.5	0
22	6	0	113.6	125.7	6	20	8	0	49.7	61.3	14	2	12	0	221.2	224.2	1
20	6	0	131.3	137.4	6	16	9	0	0.0	0.01000		4	12	0	165.5	165.9	11
18	6	0	117.5	115.1	11	8	9	0	0.0	0.01000		6	12	0	165.1	164.1	11
16	6	0	117.7	109.2	6	6	9	0	0.0	0.01000		8	12	0	198.9	204.5	0
14	6	0	191.0	185.9	356	4	9	0	0.0	0.01000		10	12	0	139.9	140.5	8
12	6	0	131.6	123.6	1	2	9	0	0.0	0.01000		12	12	0	77.9	81.2	15
10	6	0	173.8	166.4	2	-8	9	0	0.0	0.01000		14	12	0	92.0	98.3	4
-8	6	0	237.7	236.6	3	-26	10	0	56.8	51.6	15	16	12	0	58.5	68.6	14
-6	6	0	319.1	342.8	9	-24	10	0	61.9	64.3	13	18	12	0	59.0	63.5	21
-4	6	0	137.0	150.2	18	-22	10	0	95.3	98.4	4	12	13	0	0.0	0.01000	
-2	6	0	490.2	598.9	0	-20	10	0	91.6	103.3	17	10	13	0	0.0	0.01000	
0	6	0	374.3	390.9	9	-18	10	0	110.0	109.4	14	6	13	0	0.0	0.01000	
2	6	0	62.3	67.0	21	-16	10	0	140.0	137.6	0	0	13	0	0.0	0.01000	
4	6	0	182.7	192.7	15	-14	10	0	166.6	162.3	4	-2	13	0	0.0	0.01000	
6	6	0	223.3	231.5	15	-12	10	0	138.7	136.9	10	-4	13	0	0.0	0.01000	
8	6	0	178.5	177.5	14	-10	10	0	201.4	200.8	4	-6	13	0	0.0	0.0	300
10	6	0	239.9	242.3	359	-8	10	0	220.3	218.7	5	-8	13	0	0.0	0.01000	
12	6	0	111.1	114.2	13	-6	10	0	170.2	173.0	9	-10	13	0	0.0	0.01000	

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
-12	13	0	0.0	0.01000		8	16	0	97.2	94.6	2	-6	20	0	65.2	71.2	1
-14	13	0	0.0	0.01000		10	16	0	73.6	74.0	17	-4	20	0	86.2	88.7	8
-18	13	0	0.0	0.01000		12	16	0	79.7	82.0	2	-2	20	0	88.0	90.8	1
-24	14	0	59.0	69.3	14	14	16	0	52.1	57.5	10	0	20	0	109.7	107.8	7
-22	14	0	73.8	87.7	7	12	17	0	0.0	0.01000		2	20	0	96.0	100.5	12
-20	14	0	86.1	86.0	4	10	17	0	0.0	0.01000		4	20	0	77.2	78.3	12
-18	14	0	66.3	63.9	13	8	17	0	0.0	0.01000		6	20	0	69.5	74.2	358
-16	14	0	92.4	89.1	8	4	17	0	0.0	0.01000		8	20	0	58.7	70.6	14
-14	14	0	93.7	94.0	11	2	17	0	0.0	0.01000		10	20	0	39.4	45.3	5
-12	14	0	117.4	115.2	7	0	17	0	0.0	0.01000		9	-20	1	0.0	8.0	287
-10	14	0	153.5	161.2	14	-2	17	0	0.0	0.0	295	5	-20	1	24.7	19.8	0
-8	14	0	149.0	151.4	10	-4	17	0	0.0	0.01000		-1	-20	1	23.5	9.7	350
-6	14	0	110.8	116.3	15	-6	17	0	0.0	0.01000		-5	-20	1	23.1	7.1	90
-4	14	0	141.9	143.0	1	-8	17	0	0.0	0.01000		-7	-20	1	28.9	23.1	6
-2	14	0	121.1	122.3	11	-10	17	0	0.0	0.01000		-11	-19	1	61.2	54.5	294
0	14	0	149.6	145.5	359	-12	17	0	0.0	0.01000		-9	-19	1	65.5	58.6	284
2	14	0	130.3	136.0	13	-14	17	0	0.0	0.01000		-7	-19	1	79.6	71.2	286
4	14	0	112.8	112.6	22	-18	17	0	0.0	0.01000		-5	-19	1	87.5	80.3	284
6	14	0	105.3	100.2	11	-22	18	0	57.3	70.2	1	-3	-19	1	109.3	99.1	278
8	14	0	124.7	131.3	357	-20	18	0	59.6	66.4	1	-1	-19	1	106.2	94.6	279
10	14	0	86.0	93.0	20	-18	18	0	65.3	64.7	2	1	-19	1	112.0	105.7	288
12	14	0	76.4	72.5	6	-16	18	0	87.1	86.7	10	3	-19	1	90.8	82.7	282
14	14	0	57.2	61.9	8	-14	18	0	112.0	114.3	9	5	-19	1	75.2	78.3	295
16	14	0	48.4	50.0	17	-12	18	0	132.9	135.1	6	7	-19	1	90.8	88.6	291
10	15	0	0.0	0.01000		-10	18	0	103.2	104.1	9	9	-19	1	81.0	77.9	286
8	15	0	0.0	0.01000		-8	18	0	82.2	81.5	7	11	-19	1	101.7	101.6	281
4	15	0	0.0	0.01000		-6	18	0	92.8	95.1	0	13	-19	1	107.8	98.1	283
2	15	0	0.0	0.01000		-4	18	0	95.9	104.1	15	15	-19	1	72.4	65.2	281
0	15	0	0.0	0.01000		-2	18	0	80.5	80.2	12	17	-19	1	83.4	80.3	282
-2	15	0	0.0	0.01000		0	18	0	115.4	118.2	357	19	-19	1	68.9	70.2	289
-4	15	0	0.0	0.01000		2	18	0	94.9	100.3	15	21	-19	1	54.9	51.2	296
-6	15	0	0.0	0.01000		4	18	0	95.6	95.2	19	23	-19	1	42.2	45.5	292
-8	15	0	0.0	0.01000		6	18	0	96.7	97.1	4	13	-18	1	21.1	5.5	4
-10	15	0	0.0	0.01000		8	18	0	78.2	83.3	13	11	-18	1	20.2	18.3	24
-12	15	0	0.0	0.01000		10	18	0	42.2	56.1	24	7	-18	1	20.1	17.6	194
-14	15	0	0.0	0.0	303	12	18	0	60.2	65.3	7	5	-18	1	29.8	22.5	258
-16	15	0	0.0	0.01000		10	19	0	0.0	0.01000		3	-18	1	21.2	15.9	320
-18	15	0	0.0	0.01000		4	19	0	0.0	0.01000		-3	-18	1	24.4	10.0	341
-20	15	0	0.0	0.01000		2	19	0	0.0	0.01000		-13	-17	1	73.5	62.5	284
-24	16	0	59.3	66.7	10	0	19	0	0.0	0.01000		-11	-17	1	71.9	62.7	280
-22	16	0	71.1	76.9	14	-2	19	0	0.0	0.01000		-9	-17	1	71.9	66.3	268
-20	16	0	81.9	83.7	13	-4	19	0	0.0	0.01000		-7	-17	1	110.0	100.2	282
-18	16	0	105.5	100.4	4	-6	19	0	0.0	0.01000		-5	-17	1	97.8	86.8	277
-16	16	0	110.0	106.4	12	-8	19	0	0.0	0.01000		-3	-17	1	117.0	105.7	277
-14	16	0	90.6	86.3	18	-12	19	0	0.0	0.01000		-1	-17	1	149.2	139.6	276
-12	16	0	131.9	132.0	2	-14	19	0	0.0	0.01000		1	-17	1	110.7	104.9	286
-10	16	0	163.5	172.4	9	-16	19	0	0.0	0.01000		3	-17	1	124.8	121.5	279
-8	16	0	169.2	172.1	7	-22	20	0	54.7	59.7	8	5	-17	1	127.4	124.5	283
-6	16	0	128.8	132.8	4	-20	20	0	55.1	50.0	3	7	-17	1	112.0	106.7	282
-4	16	0	142.3	147.4	5	-18	20	0	66.8	65.0	8	9	-17	1	129.0	126.5	277
-2	16	0	159.9	168.9	12	-16	20	0	84.3	90.6	17	11	-17	1	123.4	119.3	282
0	16	0	135.5	133.3	2	-14	20	0	76.5	86.0	14	13	-17	1	131.2	120.6	283
2	16	0	120.0	120.1	7	-12	20	0	91.6	95.9	16	15	-17	1	113.8	105.0	273
4	16	0	104.2	104.9	10	-10	20	0	96.1	101.1	6	17	-17	1	100.6	94.0	283
6	16	0	93.4	97.7	15	-8	20	0	73.4	78.0	7	19	-17	1	88.3	79.7	286

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
21-17	1	71.5	68.7	283	25-13	1	56.4	55.5	281	-1	-9	1	189.9	177.1	280
23-17	1	59.4	63.6	285	15-12	1	29.3	30.5	2	1	-9	1	224.5	211.1	279
11-16	1	30.8	27.3	3	13-12	1	22.7	25.7	345	3	-9	1	274.5	282.1	280
9-16	1	31.1	29.2	1	11-12	1	23.9	22.5	16	5	-9	1	203.1	188.2	272
5-16	1	27.4	26.4	355	9-12	1	17.6	14.2	126	7	-9	1	178.9	169.2	277
1-16	1	28.8	25.1	13	7-12	1	43.9	42.9	160	9	-9	1	220.0	213.3	280
-3-16	1	24.7	18.0	12	5-12	1	24.3	23.5	186	11	-9	1	159.9	155.9	282
-15-15	1	65.0	56.0	281	3-12	1	69.2	64.5	5	13	-9	1	151.9	139.5	280
-13-15	1	82.1	76.6	288	1-12	1	32.9	25.3	338	15	-9	1	142.7	133.2	278
-11-15	1	83.5	77.7	285	-1-12	1	22.1	15.9	59	17	-9	1	95.6	89.0	281
-9-15	1	93.2	85.0	283	-3-12	1	49.3	45.7	346	19	-9	1	109.3	109.9	276
-7-15	1	98.7	92.5	284	-5-12	1	39.0	25.9	345	21	-9	1	92.1	95.9	275
-5-15	1	115.2	104.5	276	-7-12	1	21.4	10.9	310	23	-9	1	65.9	70.9	282
-3-15	1	105.2	95.4	280	-19-11	1	55.1	57.0	284	25	-9	1	57.7	53.9	284
-1-15	1	134.9	126.7	288	-17-11	1	65.9	63.2	276	15	-8	1	21.5	20.5	0
1-15	1	129.6	117.8	279	-15-11	1	79.3	74.4	278	11	-8	1	38.7	36.6	0
3-15	1	162.4	154.1	276	-13-11	1	99.4	92.3	279	9	-8	1	20.6	13.9	2
5-15	1	184.0	183.1	279	-11-11	1	116.4	102.0	272	7	-8	1	15.4	12.8	151
7-15	1	124.4	120.4	276	-9-11	1	179.9	169.1	277	5	-8	1	58.7	54.6	175
9-15	1	133.4	130.9	278	-7-11	1	200.7	181.5	272	3	-8	1	96.7	86.9	10
11-15	1	133.4	129.9	280	-5-11	1	189.0	165.3	276	1	-8	1	62.5	56.7	357
13-15	1	94.3	90.2	284	-3-11	1	211.1	199.1	280	-1	-8	1	39.3	32.0	349
15-15	1	97.6	90.4	279	-1-11	1	182.1	176.2	282	-5	-8	1	65.8	59.1	346
17-15	1	69.0	73.7	291	1-11	1	129.7	116.9	279	-7	-8	1	37.0	40.5	166
19-15	1	76.9	74.9	287	3-11	1	230.8	232.0	283	-9	-8	1	28.6	34.1	142
21-15	1	87.3	83.1	274	5-11	1	117.2	114.5	288	-11	-8	1	29.0	24.9	33
23-15	1	59.9	61.6	280	7-11	1	161.6	147.8	273	-19	-8	1	24.4	14.3	38
25-15	1	55.4	51.8	284	9-11	1	234.7	227.8	274	-21	-7	1	65.7	62.4	293
9-14	1	23.6	24.4	17	11-11	1	221.0	219.4	282	-19	-7	1	81.1	74.1	277
3-14	1	22.0	19.0	9	13-11	1	166.7	157.1	276	-17	-7	1	92.7	91.3	282
1-14	1	52.7	56.2	343	15-11	1	136.2	134.5	282	-15	-7	1	122.2	116.4	282
-1-14	1	43.1	39.1	355	17-11	1	119.4	117.7	289	-13	-7	1	122.5	119.6	291
-5-14	1	43.1	43.1	169	19-11	1	99.0	99.7	283	-11	-7	1	169.9	165.2	285
-9-14	1	24.8	23.1	17	21-11	1	86.3	85.7	288	-9	-7	1	207.4	196.7	279
-17-13	1	54.7	49.5	276	23-11	1	75.4	78.1	288	-7	-7	1	136.8	119.4	273
-15-13	1	67.0	60.4	290	25-11	1	53.6	52.6	281	-5	-7	1	168.3	156.2	284
-13-13	1	88.2	86.7	286	17-10	1	0.0	12.7	89	-3	-7	1	308.7	290.1	279
-11-13	1	81.8	73.5	284	11-10	1	44.3	46.9	11	-1	-7	1	244.4	221.2	269
-9-13	1	137.2	126.4	286	7-10	1	40.1	36.5	16	1	-7	1	321.7	303.0	276
-7-13	1	136.8	124.2	278	1-10	1	75.7	68.9	186	3	-7	1	316.8	327.0	280
-5-13	1	141.8	131.8	274	-1-10	1	75.7	67.5	0	5	-7	1	302.5	299.5	272
-3-13	1	165.5	155.7	277	-3-10	1	25.2	20.3	3	7	-7	1	188.2	168.4	275
-1-13	1	171.6	156.4	283	-5-10	1	54.2	53.1	168	9	-7	1	182.3	178.7	290
1-13	1	143.2	131.5	276	-9-10	1	39.5	34.6	14	11	-7	1	164.1	161.1	284
3-13	1	164.8	155.7	283	-11-10	1	22.1	19.3	343	13	-7	1	134.8	123.1	279
5-13	1	180.8	176.3	284	-15-10	1	26.5	14.5	2	15	-7	1	123.3	120.1	287
7-13	1	163.6	151.1	274	-19 -9	1	68.2	59.7	284	17	-7	1	119.0	116.5	283
9-13	1	130.0	119.7	276	-17 -9	1	81.2	75.1	283	19	-7	1	126.3	127.1	276
11-13	1	189.8	183.8	280	-15 -9	1	103.3	99.2	283	21	-7	1	107.2	109.5	278
13-13	1	124.0	115.6	278	-13 -9	1	87.0	76.8	283	23	-7	1	64.0	67.0	285
15-13	1	100.9	91.3	290	-11 -9	1	132.4	120.2	279	25	-7	1	54.3	60.6	291
17-13	1	107.9	107.0	291	-9 -9	1	145.3	159.4	285	21	-6	1	0.0	5.9	64
19-13	1	91.8	99.4	286	-7 -9	1	118.4	102.0	278	13	-6	1	22.9	29.8	347
21-13	1	86.0	81.6	280	-5 -9	1	156.1	143.7	282	11	-6	1	88.8	86.0	355
23-13	1	69.0	69.1	285	-3 -9	1	175.7	165.2	292	7	-6	1	60.3	45.0	173

CHAPITRE IV

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU "PENTACARBONATOTHORATE DE SODIUM DODECAHYDRATE", $Na_6\left[Th(CO_3)_5\right].12H_2O$.

Cette étude structurale est destinée à mettre en évidence la conséquence du remplacement du cation guanidinium par l'ion Na^+ sur la structure cristalline, la coordinance de l'atome central et le mode de liaisons des groupements carbonates.

I - ETUDE EXPERIMENTALE

I - 1. Morphologie des cristaux

L'étude du faciès a été effectué sur plusieurs cristaux au microscope et au goniomètre optique à deux cercles (Fig. 7). Les cristaux incolores ont des faces bien formées. La présence des faces opposées permet de conclure à l'existence d'un centre de symétrie confirmé ensuite par la détermination de la structure. La face (001) montre au microscope polarisant, pour la longueur d'onde du Na λj = 589nm, deux directions d'extinction situées à 45° de part et d'autre de l'axe $\vec{a}$. Les indices de réfraction valent respectivement n'_g = 1.495(0.001) pour la direction sensiblement normale à la trace de la face $(1\bar{1}0)$, et n'_p = 1.490(0.001) pour l'autre. Les stries de croissance les plus importantes sont orientées suivant la direction d'allongement $\vec{a}$ et la direction $\vec{b}$. Le faciès, aplati suivant la direction $\vec{c}$, est allongé suivant $\vec{a}$ et présente l'aspect d'une plaquette hexagonale.

I - 2. Données cristallographiques

L'étude préliminaire, effectuée sur chambre photographique, conduit sans ambiguïté au système triclinique. Par ailleurs la morphologie des cristaux impose le groupe spatial $P\bar{1}$. Les paramètres de la maille choisie sont :

$\underline{a}$ = 9.60 (2) Å	$\underline{M}$ = 885.7
$\underline{b}$ = 9.92 (2)	$\underline{Z}$ = 2
$\underline{c}$ = 13.64 (3)	$\underline{V}$ = 1248
$\underline{\alpha}$ = 90.47 (18)°	$\underline{D_c}$ = 2.35 gr/cm^3
$\underline{\beta}$ = 104.38 (21)	$\underline{D_m}$ = 2.31 gr/cm^3
$\underline{\gamma}$ = 95.52 (19)	Groupe spatial $P\bar{1}$

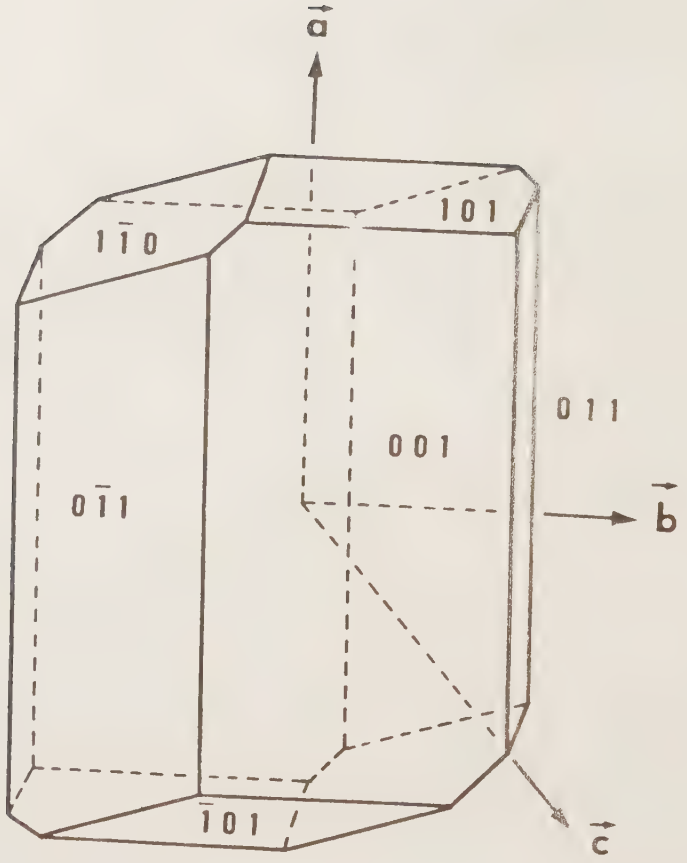

Figure 7.Morphologie du cristal $Na_6\left[Th(CO_3)_5\right].12H_2O$.

L'enregistrement des réflexions pour la moitié de la sphère réciproque a été effectué sur un diffractomètre à quatre cercles, avec la longueur d'onde du molybdène (λM_o $K\bar{\alpha}$= 0.7107) dans un domaine $\theta°$ maximum 35°. Les 4806 réflexions indépendantes mesurées, sans corrections d'obsorption, ont été retenues pour la détermination de la structure.

II - ETUDE STRUCTURALE

II - 1. Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd à l'aide des programmes utilisés pour les structures précédentes (CHAPITRE II et III). Sur la fonction de Patterson nous avons pu localiser les vecteurs interatomiques Th-Th et nous en avons déduit les coordonnées atomiques. Des calculs successifs de densité électronique ont permis de localiser d'abord les atomes des groupements carbonates autour du thorium (Fig.8),puis les atomes de sodium et enfin les atomes d'oxygène correspondants aux douze molécules d'eau.Après avoir déterminé le contenu atomique de l'unité asymétrique, nous avons commencé les cycles d'affinement (Busing,Martin & Levy,1963) sur les coordonnées atomiques et sur les facteurs de température,isotropes d'abord,puis anisotropes.Après quelques cycles,le coefficient R conventionnel des cristallographes se stabilise à la valeur 0.060.Toutes les variations des paramètres étant alors inferieures aux écart-types nous avons arreté l'affinement.Une correction complète pour la dispertion anomale ($\Delta f'$ et $\Delta f''$) a été effectuée pour les atomes de thorium.

Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomiques donnés par Cromer,Larson & Waber (1964),et Mann (1968).

Les coordonnées atomiques,ainsi que les facteurs de température avec leurs écart-types sont consignés dans le Tableau 9 (calculs realisés sur l'ordinateur I.B.M. 370/168 au CIRCE,Orsay,France).

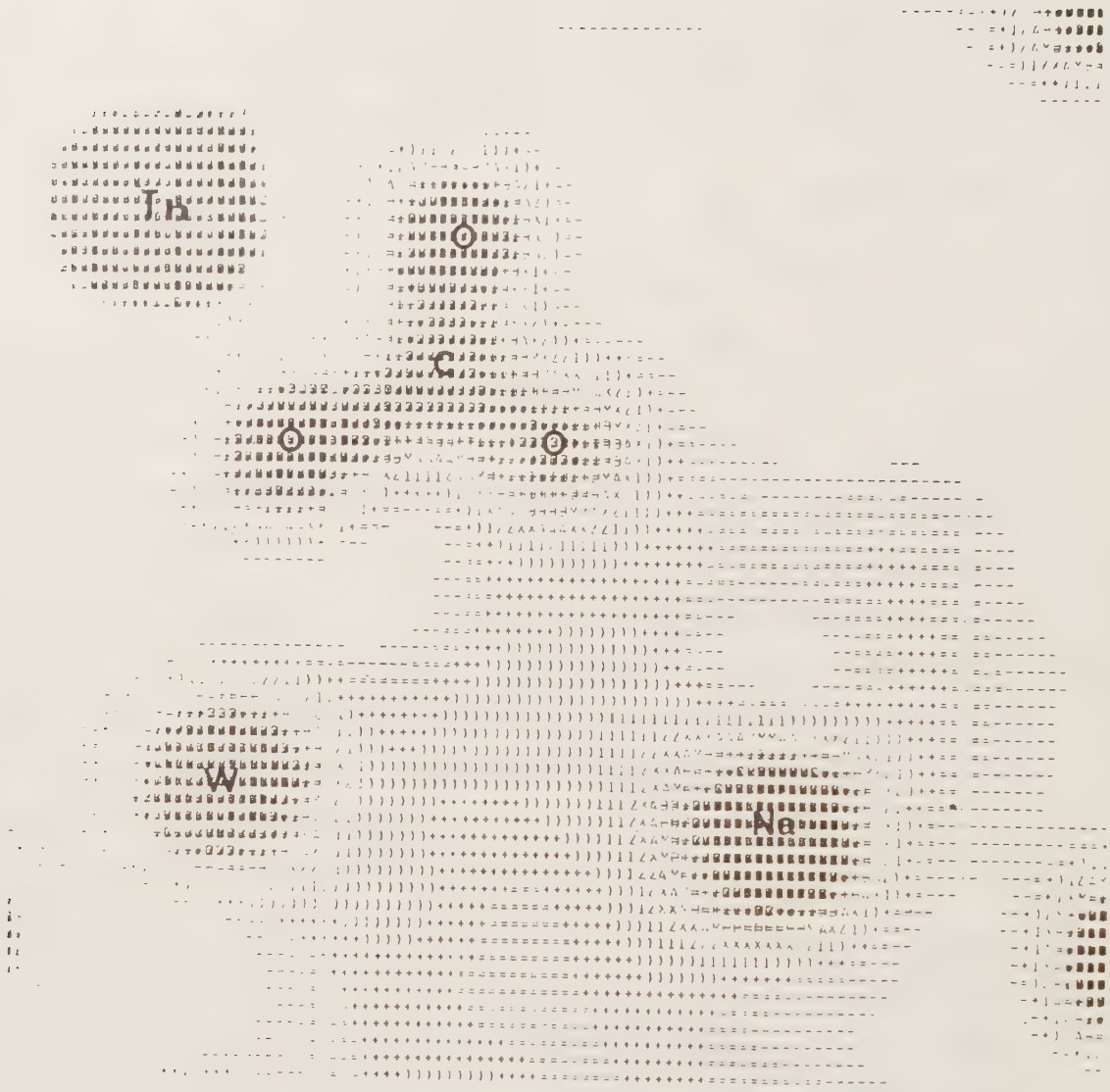

Figure 8.Section de la densité électronique au niveau z=7/32 mettant en évidence le groupe carbonate au voisinage du thorium.

Atome	X	Y	Z
Th	2343(0)	2828(0)	2294(0)
C(1)	4848(13)	4272(12)	1726(9)
C(2)	1053(13)	2844(12)	86(9)
C(3)	2261(13)	5314(12)	3480(9)
C(4)	3846(13)	528(12)	3259(10)
C(5)	-356(12)	1260(12)	2526(10)
O(1,1)	4851(10)	3066(9)	2117(8)
O(1,2)	5887(10)	4819(10)	1432(8)
O(1,3)	3656(9)	4833(9)	1678(8)
O(2,1)	471(10)	2721(9)	-841(7)
O(2,2)	2188(9)	2204(8)	516(7)
O(2,3)	615(9)	3597(8)	711(7)
O(3,1)	1302(9)	5017(9)	2630(7)
O(3,2)	3206(9)	4418(8)	3753(7)
O(3,3)	2299(11)	6345(9)	4031(7)
O(4,1)	3219(9)	551(9)	2317(7)
O(4,2)	4450(10)	-449(9)	3661(8)
O(4,3)	3796(11)	1628(9)	3786(7)
O(5,1)	466(11)	2159(19)	3197(9)
O(5,2)	160(10)	1060(9)	1761(7)
O(5,3)	-1498(10)	666(10)	2637(9)

Tableau 9. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique anisotropes ($x10^4$). Les écarts types sont donnés entre parenthèse.

Atome	X	Y	Z
W(1)	8208(10)	499(9)	-75(8)
W(2)	7479(12)	3400(11)	397(9)
W(3)	6114(11)	7417(10)	852(8)
W(4)	5633(12)	657(11)	1160(8)
W(5)	3408(10)	7618(9)	1962(8)
W(6)	8545(11)	5572(10)	2825(8)
W(7)	632(10)	9301(9)	3159(8)
W(8)	6851(13)	8115(12)	3463(10)
W(9)	7068(10)	2404(10)	3616(8)
W(10)	6042(11)	5683(11)	4190(9)
W(11)	8156(17)	76(14)	5123(11)
W(12)	9567(11)	6555(18)	5093(8)
Na(1)	4075(6)	8632(6)	484(5)
Na(2)	1463(6)	5897(5)	953(5)
Na(3)	1250(6)	8983(5)	1614(4)
Na(4)	8194(7)	8014(7)	2252(5)
Na(5)	8216(6)	4504(6)	4353(5)
Na(6)	6111(6)	1656(6)	4979(4)

Tableau 9 (suite)

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Th	24(0)	0(0)	19(0)	5(0)	-1(0)	-3(0)
C(1)	61(16)	15(14)	21(8)	-2(9)	-2(7)	-9(6)
C(2)	44(15)	11(13)	27(8)	-2(8)	0(7)	4(6)
C(3)	59(16)	31(14)	11(7)	6(9)	2(7)	-1(6)
C(4)	54(16)	10(14)	26(8)	16(9)	-4(7)	1(6)
C(5)	19(14)	35(15)	34(9)	2(9)	2(7)	-7(7)
O(1,1)	51(12)	14(10)	43(7)	9(7)	2(6)	5(5)
O(1,2)	56(13)	40(11)	54(8)	1(8)	22(7)	12(7)
O(1,3)	46(12)	17(10)	48(7)	12(7)	15(6)	3(6)
O(2,1)	63(12)	29(10)	28(6)	16(7)	-10(6)	-5(5)
O(2,2)	56(11)	22(10)	23(6)	21(7)	6(5)	1(5)
O(2,3)	40(11)	2(9)	39(6)	12(6)	-2(5)	-6(5)
O(3,1)	23(10)	31(10)	34(6)	11(6)	-4(5)	-7(5)
O(3,2)	54(12)	15(10)	35(6)	7(7)	-6(6)	-8(5)
O(3,3)	94(14)	24(11)	33(6)	26(8)	3(7)	-14(6)
O(4,1)	49(11)	15(10)	43(7)	26(7)	-13(6)	-9(5)
O(4,2)	62(12)	33(11)	42(7)	36(8)	3(6)	7(6)
O(4,3)	95(14)	23(11)	28(6)	5(8)	-5(6)	0(5)
O(5,1)	83(14)	43(12)	53(8)	-24(9)	21(8)	-32(7)
O(5,2)	60(12)	34(11)	30(6)	-11(7)	7(6)	-13(5)
O(5,3)	42(12)	32(11)	72(9)	1(8)	16(7)	-2(7)

Tableau 9 (suite)

$$T=\exp-\left[\beta_{11}h^2a^{*2}+\beta_{22}k^2b^{*2}+\beta_{33}l^2c^{*2}+2\beta_{12}a^*b^*\cos\gamma^*+2\beta_{13}a^*c^*\cos\beta^*+2\beta_{23}b^*c^*\cos\alpha^*\right]$$

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
W(1)	72(13)	26(11)	39(7)	18(8)	-3(6)	-4(6)
W(2)	85(15)	64(13)	49(8)	24(10)	10(8)	-9(7)
W(3)	68(13)	39(11)	46(7)	16(8)	9(7)	8(6)
W(4)	87(15)	58(13)	43(7)	18(9)	7(7)	12(7)
W(5)	66(13)	23(11)	47(7)	17(8)	1(7)	0(6)
W(6)	70(13)	49(12)	48(8)	9(9)	7(7)	1(7)
W(7)	69(13)	25(11)	45(7)	16(8)	-6(7)	-6(6)
W(8)	91(16)	70(14)	70(10)	8(11)	20(9)	-6(9)
W(9)	58(12)	55(12)	34(7)	11(8)	-3(6)	-9(6)
W(10)	61(14)	83(14)	45(8)	0(9)	1(7)	12(7)
W(11)	196(24)	94(17)	71(11)	42(15)	-26(12)	-37(10)
W(12)	83(14)	41(12)	45(7)	1(9)	3(7)	-17(7)
Na(1)	57(7)	50(7)	54(4)	15(5)	11(4)	14(4)
Na(2)	76(7)	16(6)	44(4)	10(4)	5(4)	1(3)
Na(3)	53(7)	22(6)	41(4)	1(4)	2(3)	-13(3)
Na(4)	67(8)	77(8)	51(5)	8(5)	1(4)	5(4)
Na(5)	66(7)	51(7)	42(4)	2(5)	4(4)	-8(4)
Na(6)	73(8)	67(7)	30(4)	-13(5)	-5(4)	8(4)

Tableau 9 (suite).

II - 2. Description et discussion de la structure

La structure est constituée par un assemblage compact d'anions $\left[Th(CO_3)_5\right]^{6-}$ dans un réseau à volume centré (I) dont les paramètres sont ceux du cristal ; ces anions sont situés aux sommets d'un octaèdre. Les atomes libres d'oxygène des groupements CO_3 et H_2O forment des octaèdres centrés sur un cation Na^+. Trois octaèdres de ce type Na(1), Na(2) et Na(3), enchaînés entre eux par une arête, établissent dans la direction $\vec{b}$ la liaison entre deux anions, l'un par une arête, l'autre par une face. Deux chaînons trioctaèdriques, déduits par translation dans la direction $\vec{a}$, sont liés entre eux par l'octaèdre Na(4) qui partage une arête avec l'un d'eux et un sommet avec l'autre. Cet ensemble constitue une couche parallèle au plan $\vec{a}\vec{b}$ du cristal. Entre deux couches voisines se forme, par mise en commun d'une arête, une chaîne d'octaèdres centrés sur les Na(5) et Na(6) dans la direction $\vec{a}+\vec{b}$. Suivant la direction $\vec{c}$, normale à $\vec{a}+\vec{b}$, cette chaîne lie deux couches voisines par l'intermédiaire à la fois des groupements CO_3 des anions et des octaèdres du type Na(4) décrits précédemment (Fig. 9).

II - 2.1. Environnement du thorium

Le thorium est entouré par dix atomes d'oxygène appartenant à cinq groupes carbonates "bidentés" ; les distances Th-O sont comprises entre 2.453 et 2.561 Å (distance moyenne 2.505 Å). Les dix atomes d'oxygène constituent un "décahéxaèdre irrégulier", avec seize faces triangulaires et vingt quatre arêtes. Il diffère très peu de celui décrit antérieurement (Chapitre II). La distance O(5,1)-O(2,3) (3.722 Å) étant plus courte que celle séparant O(5,2) de O(3,1), le sommet O(5,1) devient un héxon (Fig. 10). Les autres sommets forment des tétrons et des pentons. De plus les triangles pris deux à deux : O(5,1) O(5,2) O(4,1) et O(5,1) O(4,1) O(4,3) ou encore O(5,1) O(5,2) O(2,3) et O(5,1) O(2,3) O(3,1) sont pratiquement coplanaires et leurs arêtes communes

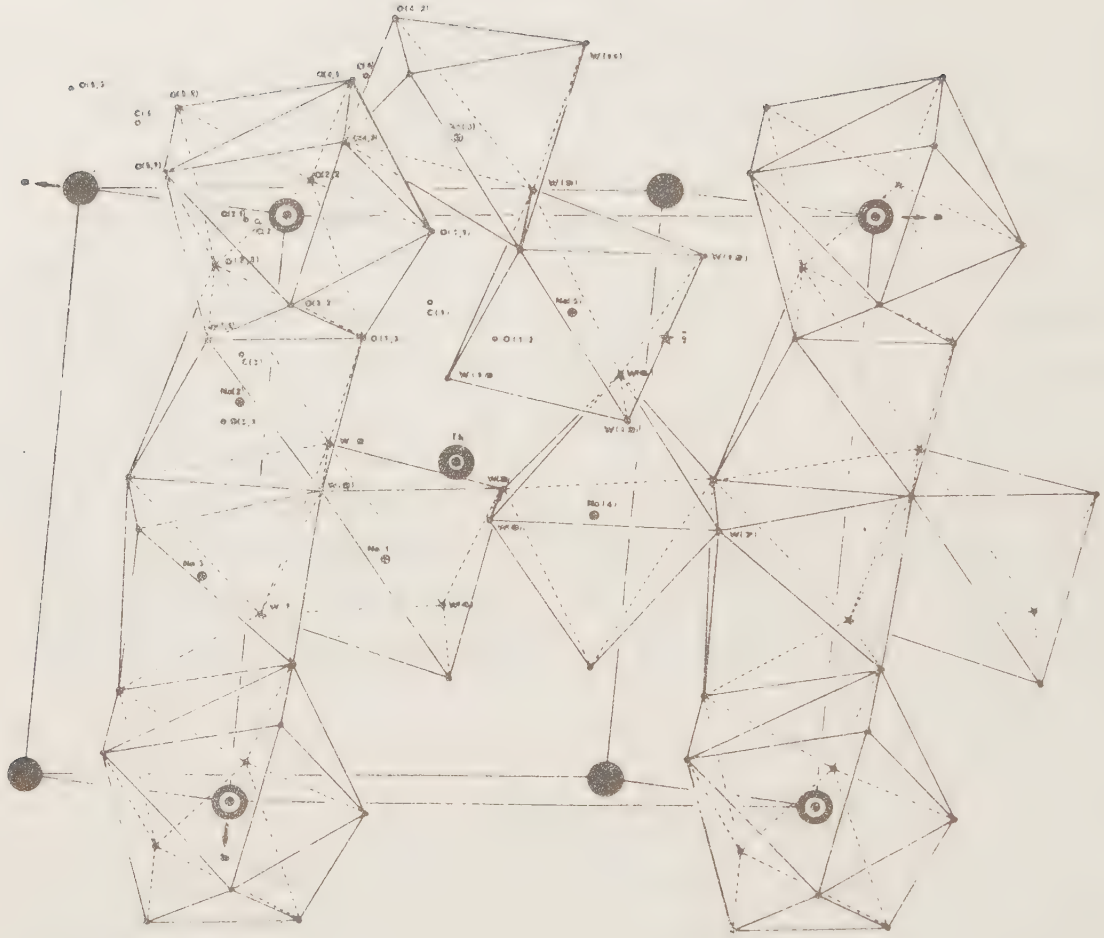

Figure 9. Représentation de l'unité asymétrique structurale de même orientation, avec répétition de certains éléments par translation $\vec{a}$ et $\vec{b}$. La seconde unité asymétrique de la maille sera déduite par l'opération du centre de symétrie $\bar{1}$, situé au milieu de l'arête W(12) - W(12) de l'octaèdre Na(5), figuré par une étoile.

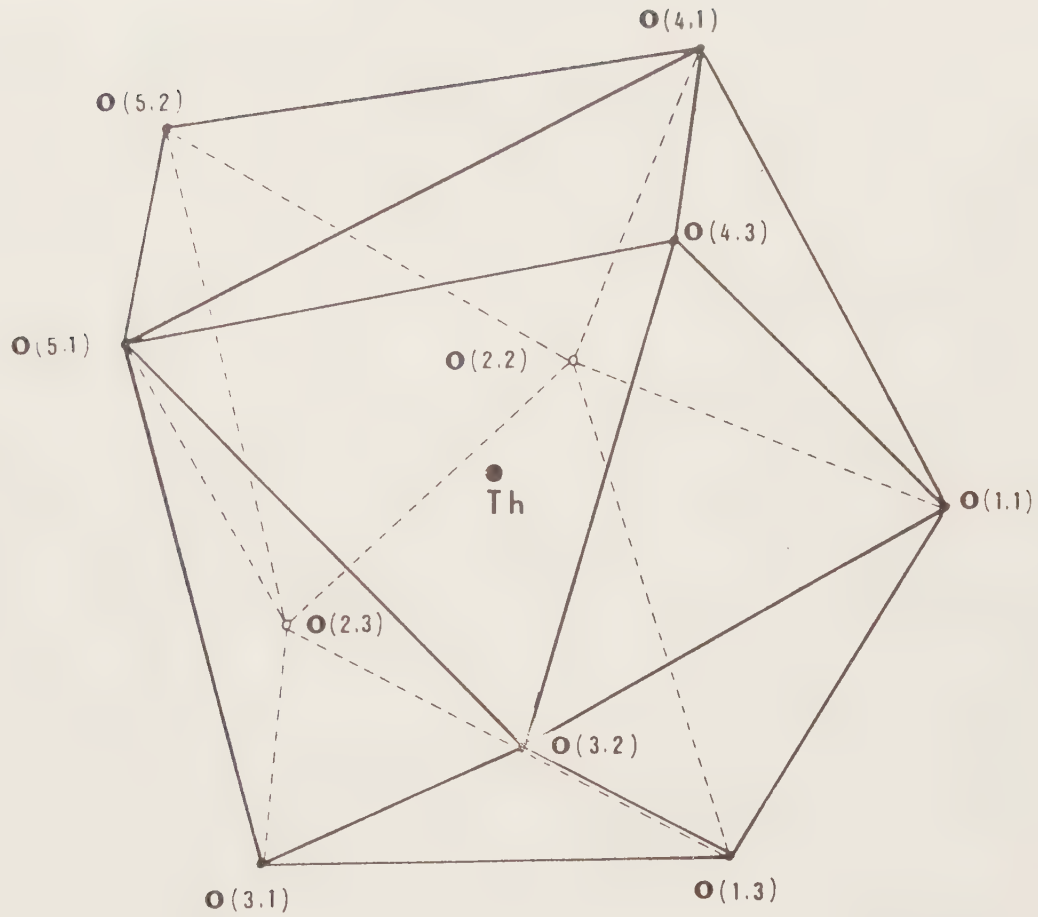

Figure10."Décahexaèdre irrégulier" formé par les atomes d'oxygène des groupes carbonates autour de l'atome lourd M= Th(IV), Ce(IV).

O(5,1)-O(4,1) (3.650 Å) et O(5,1)-O(2,3) (3.722 Å) constituent les plus grandes distances entre oxygènes voisins (Tableau 10).

II - 2.2. Les groupes carbonates

Les distances et les angles donnés dans le Tableau 10 sont, dans la limite d'erreur, du même ordre que ceux de la littérature. On peut noter que la distance carbone-oxygène est la plus faible lorsque ce dernier atome n'est pas lié au thorium (distance moyenne 1.245 Å), il y a donc là vraisemblablement localisation partielle d'une double liaison.

I - 2.3. Environnement du sodium

Les six atomes de sodium constituent avec les six atomes d'oxygène des groupes carbonates et des molécules d'eau qui les entourent, six octaèdres déformés (Fig. 11). La nature de ces octaèdres dépend de l'environnement de chaque atome de sodium. Les distances Na-O consignées dans le Tableau10 sont sensiblement identiques à celles de la littérature pour la même coordinance du sodium(6). La déformation des octaèdres centrés sur Na(4) et Na(6) est la plus importante. Ceci s'explique, pour Na(4), par le rôle de liaison inter-chainon (suivant $\vec{a}$) et inter-couche (suivant $\vec{c}$) que joue un tel octaèdre. La déformation de l'octaèdre Na(6) est dûe à ce que son arête O(4,2)-O(4,3)(2.229 Å) appartient à un groupe carbonate.

II - 2.4. Les molécules d'eau

Les douze molécules d'eau assurent les transferts de charges électroniques entre anions et cations et contribuent ainsi à rendre plus compacte la structure.Au regard des liaisons qu'elles contractent avec les oxygènes voisins,ces molécules se divisent en deux groupes : quatre d'entre elles donnent une seule liaison et les huit autres,deux.

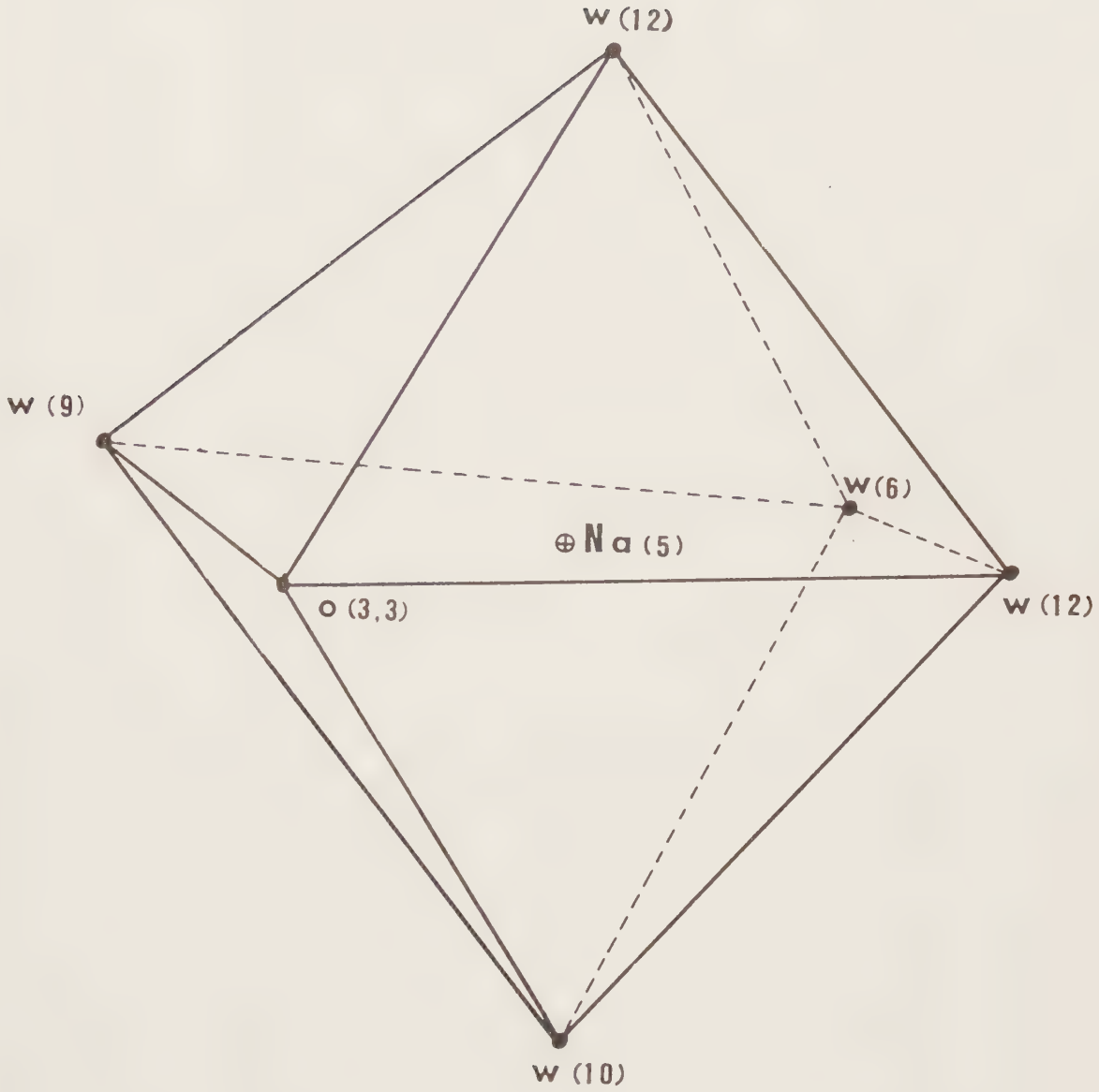

Figure11.Octaèdre formé autour de l'atome de sodium.

ANLES DU POLYEDRE

O(1,3)	- O(1,1)	- O(3,2)	= 60.77 (0.38)°
O(1,3)	- "	- O(2,2)	= 71.19 (0.40)
O(3,2)	- "	- O(4,3)	= 53.10 (0.31)
O(4,3)	- "	- O(4,1)	= 43.38 (0.33)
O(4,1)	- "	- O(2,2)	= 61.35 (0.33)
O(1,1)	- O(1,3)	- O(2,2)	= 66.28 (0.40)
O(1,1)	- "	- O(3,2)	= 79.50 (0.41)
O(2,2)	- "	- O(2,3)	= 42.40 (0.30)
O(2,3)	- "	- O(3,1)	= 57.77 (0.32)
O(3,1)	- "	- O(3,2)	= 44.01 (0.32)
O(2,3)	- O(2,2)	- O(1,3)	= 67.70 (0.38)
O(2,3)	- "	- O(5,2)	= 66.54 (0.38)
O(1,3)	- "	- O(1,1)	= 42.53 (0.31)
O(1,1)	- "	- O(4,1)	= 57.67 (0.32)
O(4,1)	- "	- O(5,2)	= 58.48 (0.32)
O(2,2)	- O(2,3)	- O(5,2)	= 70.32 (0.39)
O(2,2)	- "	- O(1,3)	= 69.91 (0.38)
O(5,2)	- "	- O(5,1)	= 35.78 (0.29)
O(5,1)	- "	- O(3,1)	= 52.95 (0.30)
O(3,1)	- "	- O(1,3)	= 58.78 (0.32)
O(3,2)	- O(3,1)	- O(1,3)	= 70.46 (0.39)
O(3,2)	- "	- O(5,1)	= 73.95 (0.40)
O(1,3)	- "	- O(2,3)	= 63.44 (0.33)
O(2,3)	- "	- O(5,1)	= 78.25 (0.35)
O(3,1)	- O(3,2)	- O(5,1)	= 64.86 (0.39)
O(3,1)	- "	- O(1,3)	= 65.53 (0.39)
O(5,1)	- "	- O(4,3)	= 62.85 (0.34)
O(4,3)	- "	- O(1,1)	= 57.29 (0.32)
O(1,1)	- "	- O(1,3)	= 39.72 (0.30)
O(4,3)	- O(4,1)	- O(5,1)	= 60.31 (0.39)
O(4,3)	- "	- O(1,1)	= 72.19 (0.42)
O(5,1)	- "	- O(5,2)	= 36.61 (0.30)
O(5,2)	- "	- O(2,2)	= 61.71 (0.33)
O(2,2)	- "	- O(1,1)	= 60.99 (0.33)

Tableau 10 :Distances interatomiques et angles.

O(4,1)	- O(4,3)	- O(1,1)	= 64.43	(0.41)°
O(4,1)	- "	- O(5,1)	= 83.24	(0.43)
O(1,1)	- "	- O(3,2)	= 69.61	(0.35)
O(3,2)	- "	- O(5,1)	= 63.83	(0.35)
O(5,2)	- O(5,1)	- O(4,1)	= 53.61	(0.40)
"	"	- O(2,3)	= 52.57	(0.39)
O(4,1)	- "	- O(4,3)	= 36.46	(0.30)
O(4,3)	- "	- O(3,2)	= 53.31	(0.33)
O(3,2)	- "	- O(3,1)	= 41.19	(0.32)
O(3,1)	- "	- O(2,3)	= 48.80	(0.30)
O(5,1)	- O(5,2)	- O(2,3)	= 91.64	(0.45)
"	- "	- O(4,1)	= 89.78	(0.45)
O(2,3)	- "	- O(2,2)	= 43.14	(0.31)
O(2,2)	- "	- O(4,1)	= 59.81	(0.33)

ANGLES DES GROUPES CARBONATES

O(1,1)	- C(1)	- O(1,2)	= 122.71	(1.08)°
O(1,1)	- "	- O(1,3)	= 113.61	(1.01)
O(1,2)	- "	- O(1,3)	= 123.68	(1.09)
O(2,1)	- C(2)	- O(2,2)	= 122.00	(1.02)
O(2,1)	- "	- O(2,3)	= 123.88	(1.03)
O(2,2)	- "	- O(2,3)	= 114.12	(0.97)
O(3,1)	- C(3)	- O(3,2)	= 114.74	(0.99)
O(3,1)	- "	- O(3,3)	= 124.32	(1.05)
O(3,2)	- "	- O(3,3)	= 120.92	(1.04)
O(4,1)	- C(4)	- O(4,2)	= 123.65	(1.08)
O(4,1)	- "	- O(4,3)	= 114.81	(1.03)
O(4,2)	- "	- O(4,3)	= 121.54	(1.08)
O(5,1)	- C(5)	- O(5,2)	= 113.22	(1.05)
O(5,1)	- "	- O(5,3)	= 122.90	(1.12)
O(5,2)	- "	- O(5,3)	= 123.88	(1.12)

O-C-O = 120.00(1.05)°

Tableau 10 (suite)

DISTANCES ENTRE Th-O

Th - O(1,1)	= 2.467 (9)	Å
" - O(1,3)	= 2.515 (9)	
" - O(2,2)	= 2.463 (9)	
" - O(2,3)	= 2.547 (8)	
" - O(3,1)	= 2.561 (9)	
" - O(3,2)	= 2.453 (9)	
" - O(4,1)	= 2.483 (9)	
" - O(4,3)	= 2.542 (10)	
" - O(5,1)	= 2.469 (11)	
" - O(5,2)	= 2.553 (9)	

Th-O = 2.505(9)Å

DISTANCES DU POLYEDRE

O(1,1) - O(1,3)	= 2.192 (13)	Å
" - O(2,2)	= 2.969 (13)	
" - O(3,2)	= 3.373 (13)	
" - O(4,1)	= 2.869 (13)	
" - O(4,3)	= 3.028 (13)	
O(1,3) - O(2,2)	= 3.070 (13)	
" - O(2,3)	= 3.024 (13)	
" - O(3,1)	= 2.891 (13)	
" - O(3,2)	= 2.994 (13)	
O(2,2) - O(2,3)	= 2.204 (12)	
" - O(4,1)	= 2.979 (13)	
" - O(5,2)	= 3.035 (13)	
O(2,3) - O(3,1)	= 2.860 (12)	
" - O(5,1)	= 3.722 (14)	
" - O(5,2)	= 2.957 (13)	
O(3,1) - O(3,2)	= 2.207 (12)	
" - O(5,1)	= 3.034 (14)	
O(3,2) - O(4,3)	= 2.878 (13)	Å
" - O(5,1)	= 3.221 (14)	
(4,1) - O(4,3)	= 2.184 (13)	
" - O(5,1)	= 3.650 (14)	
" - O(5,2)	= 2.938 (13)	
O(4,3) - O(5,1)	= 3.193 (14)	
O(5,1) - O(5,2)	= 2.177 (14)	

Tableau 10 (suite)

DISTANCES DES GROUPES CARBONATES

C(1) - O(1,1)	= 1.314 (15) Å	
" - O(1,2)	= 1.245 (16)	
" - O(1,3)	= 1.306 (15)	
C(2) - O(2,1)	= 1.249 (15)	
" - O(2,2)	= 1.325 (15)	
" - O(2,3)	= 1.301 (15)	
C(3) - O(3,1)	= 1.299 (15)	
" - O(3,2)	= 1.321 (15)	
" - O(3,3)	= 1.257 (16)	
C(4) - O(4,1)	= 1.278 (15)	
" - O(4,2)	= 1.239 (16)	
" - O(4,3)	= 1.314 (16)	
C(5) - O(5,1)	= 1.324 (16)	C-O = 1.307(15)Å ligand
" - O(5,2)	= 1.284 (16)	C-O = 1.245(16)Å terminal
" - O(5,3)	= 1.236 (16)	

O(1,1) - O(1,2)	= 2.246 (14) Å
O(1,1) - O(1,3)	= 2.192 (13)
O(1,2) - O(1,3)	= 2.249 (14)
O(2,1) - O(2,2)	= 2.252 (13)
O(2,1) - O(2,3)	= 2.250 (13)
O(2,2) - O(2,3)	= 2.204 (12)
O(3,1) - O(3,2)	= 2.207 (12)
O(3,1) - O(3,3)	= 2.261 (13)
O(3,2) - O(3,3)	= 2.244 (13)
O(4,1) - O(4,2)	= 2.219 (13)
O(4,1) - O(4,3)	= 2.184 (13)
O(4,2) - O(4,3)	= 2.229 (14)
O(5,1) - O(5,2)	= 2.177 (14)
O(5,1) - O(5,3)	= 2.249 (15)
O(5,2) - O(5,3)	= 2.224 (14)
Moyen O-O	= 2.226(13)Å

Tableau 10 (suite)

DISTANCES ENTRE Na-O

Na(1) - W(1) = 2.370 (12) Å

Na(1) - W(2) = 2.496 (13)

Na(1) - W(3) = 2.348 (12)

Na(1) - W(4) = 2.430 (12)

Na(1) - W(4) = 2.416 (12)

Na(1) - W(5) = 2.456 (12)

Na-O = 2.419(12)Å

Na(2) - O(2,3) = 2.341 (10) Å

Na(2) - O(1,3) = 2.437 (11)

Na(2) - W(2) = 2.392 (13)

Na(2) - W(5) = 2.523 (11)

Na(2) - O(2,1) = 2.388 (11)

Na(2) - O(3,1) = 2.490 (10)

Na-O = 2.428(11)Å

Na(3) - O(2,1) = 2.296 (11) Å

Na(3) - W(5) = 2.533 (11)

Na(3) - W(1) = 2.336 (11)

Na(3) - O(4,1) = 2.329 (11)

Na(3) - O(5,2) = 2.427 (11)

Na(3) - W(7) = 2.413 (11)

Na-O = 2.389(11)Å

Na(4) - W(3) = 2.418 (12) Å

Na(4) - W(6) = 2.580 (12)

Na(4) - O(2,1) = 2.695 (11)

Na(4) - W(7) = 2.348 (12)

Na(4) - O(5,3) = 2.655 (12)

Na(4) - W(8) = 2.340 (14)

Na-O = 2.506(12)Å

Tableau 10 (suite)

Na(5) - W(9) = 2.354 (12) Å

Na(5) - W(12) = 2.378 (12)

Na(5) - W(6) = 2.422 (12)

Na(5) - W(12) = 2.419 (12)

Na(5) - W(10) = 2.451 (13)

Na(5) - O(3,3) = 2.512 (11)

Na-O = 2.423(12)Å

Na(6) - O(4,2) = 2.832 (11) Å

Na(6) - O(4,2) = 2.361 (11)

Na(6) - W(11) = 2.594 (15)

Na(6) - W(9) = 2.365 (12)

Na(6) - O(3,3) = 2.538 (11)

Na(6) - O(4,3) = 2.404 (11)

Na-O = 2.516(12)Å

LIAISONS HYDROGENE

W(1) - O(2,2) = 2.717 (13) Å

W(2) - O(1,2) = 2.786 (15)

W(3) - O(1,2) = 2.708 (15)

" - O(2,2) = 2.773 (13)

W(4) - O(1,1) = 2.962 (14)

" - O(5,3) = 2.980 (15)

W(5) - O(4,2) = 2.910 (14)

Tableau 10 (suite)

W(6) - O(1,2) = 2.808 (15) Å

" - O(3,1) = 2.831 (14)

W(7) - O(3,3) = 2.727 (14)

" - W(11) = 2.769 (17)

W(8) - O(4,2) = 2.891 (15)

" - W(10) = 2.735 (16)

W(9) - O(5,3) = 2.825 (14)

" - O(1,1) = 2.698 (14)

W(10) - O(3,2) = 2.805 (14)

" - " = 2.724 (14)

W(11) - W(8) = 2.922 (18)

W(12) - O(5,1) = 2.658 (15)

Tableau 10 (suite)

FACTEURS DE STRUCTURE

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
-9	-9	0	34.4	34.6	192	7	-5	0	62.5	62.5	12	-6	-3	0	14.5	3.6	186
-8	-9		55.5	6 .6	191	6	-5		36.	29.7	188	-5	-3		8 .4	77.8	1
-7	-9		32.1	32.5	9	5	-5		85.3	84.4	191	-4	-3		2 .1	14.7	13
-6	-9		77.9	82.6	9	4	-5		2 .4	19.5	2	-3	-3		123.9	117.1	188
-5	-9		15.6	9.5	199	3	-5		129.9	128.	7	-2	-3		45.5	39.6	351
-4	-9		69.7	72.3	192	2	-6		39.3	35.1	3	-1	-3		2 .7	198.3	3
-3	-9		2 .4	14.6	179	1	-6		123.9	118.6	188		-3		21.4	15.2	27
-2	-9		69.4	69.3	12		-6		52.5	49.4	187	1	-3		152.	146.7	185
-1	-9		5 .3	51.	3	-1	-6		39.	84.5	9	2	-3		186.9	182.8	184
	-9		94.6	97.9	19	-2	-6		56.4	52.9	8	3	-3		24.2	21.3	26
1	-9		34.1	32.3	191	-3	-6		76.1	71.3	19	4	-3		244.1	249.4	3
2	-9		88.8	93.8	9	-4	-6		.2	6 .3	19	5	-3		1 4.	94.5	195
3	-9		59.4	62.7	8	-5	-6		79.3	74.6	7	6	-3		112.5	1 3.7	188
4	-9		34.4	34.8	2 1	-6	-6		32.1	28.6	23	7	-3		22.2	18.4	11
5	-9		74.7	79.3	188	-7	-6		61.7	6 .1	187	8	-3		72.7	67.2	11
6	-9		6 .4	45.4	8	-8	-6		73.4	72.8	19	9	-2		69.6	66.5	192
7	-9		55.2	6 .1	11	-9	-6		3 .6	24.6	9	8	-2		41.3	38.5	188
8	-9		31.9	3 .8	194	-9	-5		8 .3	91.	189	7	-2		129.1	125.6	5
9	-9		45.5	51.9	195	-8	-5		42.	36.1	185	6	-2		93.1	85.8	5
8	-9		47.7	48.3	9	-7	-5		93.5	91.1	8	5	-2		1 3.2	93.5	188
8	-9		54.3	54.7	192	-6	-5		34.1	31.3	11	4	-2		151.2	145.3	185
7	-8		74.6	79.3	188	-5	-5		87.	9 .7	19	3	-2		118.9	96.7	173
6	-8		24.9	19.5	29	-4	-5		79.6	74.4	137	2	-2		113.2	1 3.2	7
5	-8		79.6	82.5	9	-3	-5		72.6	66.6	9	1	-2		1 6.7	98.3	185
4	-8		38.	39.	191	-2	-5		88.5	84.9	7		-2		123.4	111.9	188
3	-8		82.6	83.2	191	-1	-5		88.8	81.4	137	-1	-2		36.5	27.8	1
2	-8		29.6	25.1	9		-5		115.	1 6.1	188	-2	-2		119.2	112.9	7
1	-8		117.4	119.3	7	1	-5		7 .9	65.5	6	-3	-2		25.9	21.2	356
	-8		28.4	26.6	183	2	-5		.3	35.3	24	-4	-2		155.2	155.5	186
-1	-8		87.8	88.7	191	3	-5		29.6	2 .	19	-5	-2		23.7	2 .2	357
-2	-8		14.2	3.8	331	4	-5		98.6	83.	191	-6	-2		1 8.9	113.9	7
-3	-8		12 .7	124.5	6	5	-5		25.1	22.8	1	-7	-2		46.8	47.2	4
-4	-8		32.8	31.1	8	6	-5		138.	133.3	6	-8	-2		59.4	62.6	192
-5	-8		66.6	66.6	192	7	-5		36.1	33.	176	-9	-2		25.8	24.6	194
-6	-8		43.1	42.4	19	8	-5		1 7.	1 5.7	188	-9	-1		45.3	52.7	192
-7	-8		68.9	71.4	8	9	-5		33.1	32.	189	-8	-1		38.6	44.9	9
-8	-8		58.7	59.1	8	9	-4		86.3	81.5	9	-7	-1		58.9	71.3	19
-9	-8		34.9	35.1	194	8	-4		14.9	1 .2	134	-6	-1		63.9	69.9	185
-9	-7		41.	41.1	15	7	-4		118.9	11 .2	188	-5	-1		94.3	1 6.7	188
-8	-7		51.7	52.2	8	6	-4		24.4	23.9	355	-4	-1		15.	9.2	161
-7	-7		56.5	56.1	191	5	-4		126.2	116.8	7	-3	-1		122.6	134.9	6
-6	-7		41.1	4 .6	196	4	-4		71.4	65.8	4	-2	-1		19.6	13.6	0
-5	-7		76.1	76.7	6	3	-4		1 7.7	96.7	189	-1	-1		148.2	155.1	186
-4	-7		53.3	52.3	14	2	-4		113.7	1 6.5	185	1	-1		1 .7	132.1	6
-3	-7		46.8	45.1	189	1	-4		9 .2	46.3	16	2	-1		1 5.7	99.2	3
-2	-7		78.3	77.9	191		-4		117.9	1 5.1	5	3	-1		85.8	77.7	191
-1	-7		13.9	8.5	195	-1	-4		98.6	84.	183	4	-1		5 .5	47.8	191
	-7		95.6	94.9	9	-2	-4		145.1	135.5	186	5	-1		123.4	119.2	5
2	-7		92.3	94.6	19	-3	-4		43.6	36.3	12	6	-1		1 5.3	1 2.6	5
3	-7		25.8	24.3	187	-4	-4		73.6	69.8	11	7	-1		27.8	22.9	2 3
4	-7		11 .4	11 .6	7	-5	-4		49.5	46.3	186	8	-1		95.5	95.4	187
5	-7		15.	5.7	77	-6	-4		97.2	94.3	189	9	-1		43.3	41.2	8
6	-7		99.8	1 .9	188	-7	-4		16.2	8.6	12	9			33.6	38.5	15
7	-7		39.8	39.1	192	-8	-4		64.5	65.2	11	8			55.3	59.1	9
8	-7		69.2	69.5	9	-9	-4		15.6	11.6	4	7			5 .5	53.2	190
9	-7		47.7	46.8	11	-9	-3		76.9	8 .	8	6			65.4	71.2	19

2

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FC	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
3	0	0	45.5	50.6	186	3	3	0	126.9	117.1	188	-6	6	0	36.5	29.7	188
-			122.1	148.	187	4	3		17.9	14.7	13	-7	6		63.7	62.5	12
-			121.4	148.	187	5	3		31.9	77.8	1	-8	6		53.2	47.	7
-			45.6	50.6	196	7	3		96.5	96.2	189	-9	6		89.3	88.6	188
-			39.8	42.1	19	8	3		14.	8.1	197	-9	7		47.3	46.9	11
-			98.2	107.7	3	9	3		77.3	8	8	-8	7		69.9	69.5	9
-			65.7	71.2	19	9	4		15.9	11.6	4	-7	7		42.5	39.1	192
-			51.3	53.2	19	8	4		64.	65.2	11	-6	7		101.3	1 .9	188
-			56.	59.1	9	6	4		98.2	94.8	189	-5	7		16.7	5.7	77
-			33.9	38.6	19	5	4		49.2	46.3	186	-4	7		112.9	11 .6	7
-	1		4 3	41.2	9	4	4		76.3	69.8	11	-3	7		25.9	24.3	187
-	1		96.8	95.4	187	3	4		43.8	36.8	12	-2	7		94.	94.6	19
-7	1		29.8	22.9	2 3	2	4		148.5	136.5	186	-1	7		13.5	3.6	188
-6	1		105.8	102.6	9	1	4		9 .6	84.	138		7		98.5	94.9	9
-5	1		123.6	119.2	9		4		119.6	1 6.1	5	1	7		14.	8.5	155
-4	1		52.5	47.8	191	-1	4		51.2	46.3	15	2	7		79.9	77.9	191
-3	1		86.1	77.7	191	-2	4		114.9	1 6.5	185	3	7		46.7	45.1	189
-2	1		105.8	99.2	9	-3	4		1 9.	96.7	189	4	7		55.	52.3	14
-1	1		99.3	132.1	6	-4	4		71.7	65.8	4	5	7		77.4	76.7	6
1	1		151.2	155.1	186	-5	4		127.4	115.8	7	6	7		41.8	4 .6	196
2	1		18.4	13.6		-6	4		27.6	23.9	355	7	7		57.4	56.1	191
3	1		124 1	134.9	6	-7	4		119.2	11 .2	188	8	7		51.7	52.2	8
5	1		95.3	106.7	188	-8	4		19.1	1 .2	184	9	7		42.1	4 .1	15
6	1		64.2	69.9	185	-9	4		87.3	81.5	9	9	8		36.3	35.1	194
7	1		58.	71.3	1	-9	5		34.4	32.	189	8	8		58.9	59.1	8
8	1		37.6	44.9	9	-8	5		1 7.9	1 5.7	188	7	8		68.9	71.4	8
9	1		43.5	52.7	192	-7	5		36.6	33.	17	6	8		43.6	42.4	19
3	2		24.9	24.6	194	-6	5		139.	133.8	6	5	8		67.7	66.6	192
4	2		59.4	62.6	192	-5	5		26.4	22.8	1	4	8		31.6	31.1	8
7	2		45.3	47.2	4	-4	5		9 .	83.	191	3	8		121.9	124.5	6
8	2		108.9	113.9	7	-3	5		29.9	24.	19	2	8		13.9	3.8	231
5	2		23.1	20.2	357	-2	5		41.8	35.8	24	1	8		90.3	88.7	191
.	2		157.7	155.5	196	-1	5		71.9	65.5	6		9		28.9	26.6	183
3	2		26.1	21.2	356		5		117.6	1 6.1	183	-1	8		119.2	119.3	7
2	2		121.7	112.9	7	1	5		9 .3	81.4	137	-2	8		32.6	25.1	9
1	2		37.1	27.8	1	2	5		89.6	84.9	7	-3	8		83.4	83.2	191
	2		125.2	111.9	188	3	5		72.6	66.6	9	-4	8		39.1	39.	191
-1	2		107.9	98.3	185	4	5		81.3	74.4	197	-5	8		81.3	82.5	9
-2	2		114.2	103.2	7	5	5		88.1	8 .7	19	-6	8		24.6	19.5	29
-3	2		119.2	96.7	173	6	5		34.3	31.3	11	-7	8		75.6	79.3	188
-4	2		152.2	145.3	185	7	5		93.5	91.1	8	-8	8		56.9	54.7	192
-5	2		103.5	93.5	188	8	5		41.5	38.1	185	-9	8		49.3	48.3	9
-6	2		93.5	85.8	5	9	5		31.8	81.	189	-9	9		48.7	51.9	195
-7	2		130.9	125.6	5	9	6		28.3	24.6	9	-8	9		33.8	31.8	194
-8	2		42.1	38.5	188	8	6		74.6	72.8	19	-7	9		57.4	6 .1	11
-9	2		70.6	66.5	192	7	6		62.5	6 .1	187	-6	9		62.	63.4	8
-9	3		14.4	2.1	2 5	6	6		31.8	28.6	23	-5	9		76.3	79.3	188
-8	3		74.1	67.2	11	5	6		3 .8	74.6	7	-4	9		36.9	34.8	2 1
-7	3		23.9	18.4	11	4	6		61.	6 .3	19	-3	9		61.2	62.7	8
-6	3		113.9	103.7	188	3	6		78.1	71.9	19	-2	9		9 .5	93.8	8
-5	3		104.3	94.5	185	2	6		57.5	52.9	8	-1	9		35.3	32.3	191
-4	3		246.5	249.4	3	1	6		89.8	84.5	9		9		97.3	97.9	19
-3	3		25.6	21.3	26		6		54.3	49.4	187	1	9		5 .2	51.	3
-2	3		188.5	182.8	184	-1	6		126.7	118.6	189	2	9		59.2	59.3	12
-1	3		153.8	146.7	185	-2	6		4 .5	35.1	3	3	9		19.4	14.6	179
	3		22.4	19.2	37	-3	6		131.6	123.	7	4	9		7 .2	72.3	192

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FC	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
7	0	0	34.3	32.5	9	-9	-7	1	32.1	31.6	14	7	-3	1	78.3	70.4	11
8	0	0	55.7	60.6	191	-9	-6	1	51.5	51.7	193	6	-3	1	69.4	60.9	1
9	0	0	35.4	34.6	192	-8	-6	1	39.	37.6	191	5	-3	1	111.	99.4	189
1	-9	1	23.9	22.5	9	-7	-6	1	73.7	72.1	8	4	-3	1	35.3	28.7	193
0	-9	1	54.2	60.1	194	-6	-6	1	52.3	50.6	11	3	-3	1	167.7	154.9	5
7	-9	1	31.9	32.5	192	-5	-6	1	77.1	74.6	188	2	-3	1	101.2	91.5	5
6	-9	1	61.5	62.7	11	-4	-6	1	85.8	83.8	189	1	-3	1	181.1	168.2	195
5	-9	1	48.3	50.3	11	-3	-6	1	74.4	69.7	6	0	-3	1	44.1	41.	197
4	-9	1	74.7	77.9	189	-2	-6	1	114.9	113.	7	-1	-3	1	133.1	124.1	4
3	-9	1	57.9	62.3	192	-1	-6	1	39.6	33.8	189	-2	-3	1	97.3	96.8	7
2	-9	1	54.3	55.7	9	0	-6	1	161.9	160.1	186	-3	-3	1	19.7	14.9	334
1	-9	1	102.5	109.3	7	1	-6	1	15.9	11.9	8	-4	-3	1	151.8	151.1	186
0	-9	1	42.1	42.0	189	2	-6	1	83.4	80.8	11	-5	-3	1	23.2	22.2	9
1	-9	1	104.2	109.7	188	3	-6	1	15.7	11.9	6	-6	-3	1	108.7	110.4	7
2	-9	1	15.4	6.5	30	4	-6	1	111.2	109.3	189	-7	-3	1	24.7	21.3	183
3	-9	1	91.8	96.0	8	5	-6	1	44.1	42.3	186	-8	-3	1	75.4	79.	197
4	-9	1	19.2	11.4	182	6	-6	1	54.5	53.3	15	-9	-3	1	36.1	35.4	183
5	-9	1	63.0	65.3	193	7	-6	1	49.5	46.8	8	-9	-2	1	74.2	83.3	189
6	-9	1	24.1	22.1	187	8	-6	1	76.6	76.5	183	-8	-2	1	23.6	23.	8
7	-9	1	69.2	70.1	10	9	-6	1	59.	57.8	189	-7	-2	1	105.2	115.7	6
8	-9	1	32.8	28.5	9	9	-5	1	73.7	72.7	9	-6	-2	1	15.9	11.3	184
7	-9	1	49.7	53.0	192	8	-5	1	45.6	44.1	187	-5	-2	1	106.5	112.2	198
6	-8	1	38.0	38.9	11	7	-5	1	93.8	93.3	189	-4	-2	1	26.8	24.2	186
8	-8	1	63.0	64.3	9	6	-5	1	27.8	22.5	6	-3	-2	1	155.2	163.	5
7	-8	1	37.5	36.6	190	5	-5	1	84.8	78.2	11	-2	-2	1	57.7	56.5	5
8	-8	1	68.7	71.0	191	3	-5	1	151.8	146.	187	-1	-2	1	84.1	76.5	191
5	-8	1	15.2	4.2	77	2	-5	1	58.	52.7	184	0	-2	1	111.5	104.1	185
4	-8	1	33.1	37.9	22	1	-5	1	157.5	152.8	5	1	-2	1	93.	91.7	8
3	-8	1	20.2	16.0	185	0	-5	1	24.2	19.2	19	2	-2	1	133.1	119.5	5
2	-8	1	73.2	74.6	192	-1	-5	1	135.6	128.	187	3	-2	1	42.1	39.5	196
1	-8	1	13.7	6.2	196	-2	-5	1	111.5	105.8	185	4	-2	1	116.4	106.1	187
0	-8	1	112.7	115.8	7	-3	-5	1	88.8	81.7	8	5	-2	1	95.5	84.1	5
1	-8	1	17.1	12.8	158	-4	-5	1	106.	101.9	6	6	-2	1	116.4	108.5	7
2	-8	1	121.4	126.9	187	-5	-5	1	66.2	62.4	189	7	-2	1	13.7	11.6	2 5
3	-8	1	24.4	21.2	202	-6	-5	1	53.7	50.3	194	8	-2	1	67.2	64.3	193
4	-8	1	84.3	88.3	8	-7	-5	1	42.	39.4	8	9	-2	1	20.2	16.7	6
5	-8	1	89.8	94.7	6	-8	-5	1	61.7	62.	11	9	-1	1	91.9	82.7	8
6	-8	1	67.4	69.1	189	-9	-5	1	25.1	21.5	189	8	-1	1	18.7	17.5	19
7	-8	1	64.9	66.4	191	-9	-4	1	69.6	73.3	9	7	-1	1	73.7	69.3	191
8	-8	1	45.5	46.7	9	-8	-4	1	15.2	3.4	38	6	-1	1	46.3	42.4	193
9	-8	1	58.7	62.4	11	-7	-4	1	39.	38.8	189	5	-1	1	110.2	100.9	6
9	-7	1	38.6	35.8	195	-6	-4	1	14.5	6.7	229	4	-1	1	155.2	143.2	4
8	-7	1	72.4	71.9	8	-5	-4	1	109.	104.9	7	3	-1	1	117.6	102.4	186
7	-7	1	68.4	68.1	9	-4	-4	1	36.3	32.5	14	2	-1	1	75.6	64.3	193
6	-7	1	46.3	46.2	191	-3	-4	1	127.8	120.1	186	1	-1	1	87.6	84.2	4
5	-7	1	113.2	114.3	187	-2	-4	1	93.5	87.5	188	-1	-1	1	48.7	47.3	185
4	-7	1	19.2	17.7	19	-1	-4	1	88.6	81.4	7	-2	-1	1	146.3	175.5	186
3	-7	1	114.9	119.7	7	0	-4	1	152.2	154.6	4	-3	-1	1	38.6	41.2	.
2	-7	1	17.4	13.2	347	1	-4	1	73.8	71.4	187	-4	-1	1	143.	170.7	5
1	-7	1	116.4	117.0	188	2	-4	1	143.1	132.1	187	-5	-1	1	19.6	17.	7
1	-7	1	89.1	87.4	10	3	-4	1	90.3	82.9	3	-6	-1	1	93.8	104.2	188
2	-7	1	22.1	16.4	10	4	-4	1	128.6	117.3	7	-7	-1	1	33.9	37.2	188
3	-7	1	112.0	112.6	188	6	-4	1	115.5	107.2	189	-8	-1	1	73.4	88.7	7
4	-7	1	53.2	58.3	186	7	-4	1	35.6	3 .9	182	-9	-1	1	31.9	36.0	10
5	-7	1	73.9	72.7	10	8	-4	1	107.	102.1	7	-9	0	1	73.1	82.0	6
6	-7	1	41.3	39.2	11	9	-4	1	13.7	7.2	3	-8	0	1	63.9	71.0	187

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FC	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
0	1	1	92.3	1 7.	7	-1	3	1	58.	56.7	8	3	6	1	87.8	82.	188
0	1	1	4.7	129.9	187	-2	3	1	133.8	125.1	186	4	6	1	1 3.8	99.4	5
0	1	1	25.8	26.3	2	-3	3	1	192.6	133.7	184	5	6	1	69.9	62.8	11
0	1	1	122.6	129.2	186	-4	3	1	67.1	6 .7	9	6	6	1	4 .3	34.2	192
0	1	1	19.1	5.1	271	-5	3	1	92.3	78.8	9	7	6	1	59.	57.4	193
0	1	1	6 .	57.7	14	-6	3	1	77.4	71.1	186	8	6	1	16.6	8.8	27
0	1	1	17.6	17.7	25	-7	3	1	54.5	47.	197	9	6	1	66.4	66.4	1
0	1	1	97.	1 2.	187	-8	3	1	33.3	27.2	8	9	7	1	23.9	21.1	195
0	1	1	77.3	8 .9	187	-9	3	1	64.7	61.5	12	8	7	1	56.5	56.2	11
0	1	1	76.6	8 .3	6	-9	4	1	22.9	17.9		7	7	1	5 .3	5 .4	9
0	1	1	94.1	1 4.5	5	-8	4	1	95.5	9 .1	189	6	7	1	52.3	5 .5	193
0	1	1	49.5	52.1	188	-7	4	1	47.5	41.	184	5	7	1	58.7	56.3	191
1	1	1	27.3	32.3	198	-6	4	1	67.9	62.7	13	4	7	1	118.2	116.	4
1	1	1	65.5	76.7	199	-5	4	1	53.2	45.5	7	3	7	1	89.1	86.2	8
1	1	1	6 .4	69.9	6	-4	4	1	75.6	63.8	193	2	7	1	35.6	31.8	193
1	1	1	67.1	74.2	0	-3	4	1	2 .9	15.1	215	1	7	1	74.1	7 .7	193
1	1	1	42.1	43.	189	-2	4	1	9 .6	85.4	8	-1	7	1	135.4	135.2	6
1	1	1	145.5	146.9	186	-1	4	1	5 .	45.8	14	-2	7	1	28.1	25.4	358
1	1	1	27.1	22.9	171		4	1	149.7	137.7	185	-3	7	1	1 2.8	1 .3	19
1	1	1	1 4.5	92.7	9	1	4	1	124.2	114.3	187	-4	7	1	2 .7	16.2	188
1	1	1	24.7	21.8		2	4	1	118.7	1 5.8	4	-5	7	1	76.6	75.	11
-2	1	1	93.	78.8	11	3	4	1	146.6	135.3	6	-6	7	1	14.9	5.9	122
-3	1	1	5 ,	44.5	7	4	4	1	64.1	58.6	195	-7	7	1	63.5	63.6	193
-4	1	1	144.9	147.4	186	5	4	1	85.3	8 .3	191	-8	7	1	49.3	47.6	189
-5	1	1	19.1	16.6	21	7	4	1	62.4	58.5	13	-9	7	1	58.	56.7	11
-6	1	1	116.9	116.9	5	8	4	1	24.6	23.2	3	-9	8	1	59.7	6 .	19
-7	1	1	67.1	67.1	8	9	4	1	7 .4	72.	191	-8	8	1	66.	67.2	19
-8	1	1	75.9	74.9	187	9	5	1	14.2	4.4	1	-7	8	1	47.2	45.3	11
-9	1	1	69.1	69.5	199	8	5	1	77.8	75.3	191	-6	8	1	55.7	54.6	13
-9	2	1	31.4	26.5	192	7	5	1	31.6	26.9	187	-5	8	1	31.8	28.9	194
-8	2	1	81.3	74.7	9	6	5	1	87.	8 .	9	-4	8	1	11 .5	11 .8	188
-7	2	1	65.7	58.7	7	5	5	1	17.4	12.5	27	-3	8	1	69.2	72.3	3
-6	2	1	1 1.	95.6	187	4	5	1	87.5	81.3	19	-2	8	1	144.3	148.9	6
-5	2	1	149.3	145.3	185	3	5	1	92.5	85.4	186	-1	8	1	15.2	2.3	342
-4	2	1	111.	1 1.2	5	2	5	1	1 4.8	95.3	7		8	1	71.6	68.8	194
-3	2	1	91.5	84.5	8	1	5	1	124.1	114.1	5	1	8	1	25.6	2 .	187
-2	2	1	7 .6	61.4	187		5	1	155.	147.9	184	2	8	1	99.2	1 1.8	8
-1	2	1	149.7	1 6.	186	-1	5	1	39.3	33.9	19	3	8	1	47.7	45.9	6
	2	1	14.2	5.4	125	-2	5	1	59.4	52.4	8	4	8	1	94.8	94.8	189
1	2	1	94.9	79.3	11	-3	5	1	91.3	84.4	1	5	8	1	22.9	2 .	2
2	2	1	38.6	3 .5	358	-4	5	1	22.7	17.1	195	6	8	1	6 .7	6 .2	1
3	2	1	1 6.5	1 .5	189	-5	5	1	77.6	69.3	193	7	8	1	58.2	58.	9
	2	1	47.5	41.	183	-6	5	1	30.1	32.6	2	8	8	1	54.	54.2	19
	2	1	93.	88.9	9	-7	5	1	93.5	91.2	9	9	8	1	64.5	63.3	19
6	2	1	41.	39.5	6	-8	5	1	3 .6	25.5	3	9	9	1	43.3	44.8	11
7	2	1	83.3	85.3	199	-9	5	1	78.3	75.2	191	8	9	1	25.9	22.2	2
8	2	1	5 .	49.6	188	-9	6	1	32.4	28.2	11	7	9	1	69.9	7 .3	19
9	2	1	46.1	48.9	12	-8	6	1	72.4	72.2	1	6	9	1	28.4	26.7	12
0	3	1	32.3	29.5	9	-7	6	1	48.7	46.2	185	5	9	1	68.1	71.7	1
1	3	1	98.	96.2	7	-6	6	1	88.9	94.3	191	4	9	1	17.4	11.5	199
1	3	1	49.2	46.3	184	-5	6	1	25.8	21.8	1	3	9	1	79.6	85.8	191
4	3	1	121.6	117.	188	-4	6	1	136.4	133.2	6	2	9	1	14.	1.	46
5	3	1	42.8	36.8	179	-3	6	1	46.	4 .5	3	1	9	1	61.7	63.5	14
6	3	1	123.9	113.7	7	-2	6	1	142.3	136.	187	0	9	1	13.7	4.	37
7	3	1	51.8	45.	3	-1	6	1	75.4	7 .5	185	-1	9	1	1 9.5	116.3	188
7	3	1	153.6	139.9	187		6	1	78.1	73.6	11	-2	9	1	15.7	11.6	2

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
-5	9	1	67.2	7[illegible].5	191	6	-7	2	68.2	7[illegible].1	9	-8	-4	2	118.4	12[illegible].8	186
-6	9	1	72.7	75.8	188	7	-7	2	82.9	84.4	7	-9	-4	2	21.1	16.3	8
-7	9	1	45.6	49.2	11	8	-7	2	51.2	52.5	19	-9	-3	2	75.6	82.7	189
-8	9	1	71.4	77.2	8	9	-7	2	61.[illegible]	61.6	191	-8	-3	2	25.9	24.7	183
-9	9	1	24.2	19.6	2 2	9	-6	2	68.7	67.8	7	-7	-3	2	77.6	8[illegible].8	9
-9	-9	2	24.7	2[illegible].7	11	8	-6	2	62.4	61.5	189	-6	-3	2	27.4	26.[illegible]	8
-8	-9	2	57.4	61.3	11	7	-5	2	74.7	75.6	19	-5	-3	2	1[illegible].[illegible]	1 1.6	188
-7	-9	2	3[illegible].6	26.1	185	6	-6	2	31.[illegible]	2[illegible].2	16	-[illegible]	-3	2	14.5	9.9	225
-[illegible]	-9	2	7[illegible].4	75.7	191	5	-6	2	87.1	85.[illegible]	9	-3	-3	2	147.5	145.3	5
-5	-9	2	13.5	4.5	189	4	-6	2	52.7	5[illegible].5	186	-2	-3	2	12[illegible].6	115.4	4
-4	-9	2	59.2	63.7	13	3	-6	2	93.3	9[illegible].7	19	-1	-3	2	24.6	2[illegible].8	213
-3	-9	2	24.2	24.1	8	2	-6	2	25.[illegible]	23.3	4	[illegible]	-3	2	26.1	12.2	264
-2	-9	2	1[illegible].3	1[illegible].7	188	1	-6	2	132.9	131.1	6	1	-3	2	125.4	116.2	4
-1	-9	2	17.7	13.4	21	[illegible]	-6	2	48.8	47.2	1	2	-3	2	153.3	145.[illegible]	5
	-9	2	88.3	88.8	8	-1	-6	2	137.3	136.6	187	3	-3	2	32.1	27.4	193
1	-9	2	57.2	59.6	9	-2	-6	2	6[illegible].2	5[illegible].9	185	4	-3	2	95.3	85.4	192
2	-9	2	79.9	85.2	188	-3	-6	2	1 5.7	1[illegible].[illegible]	7	5	-3	2	45.5	39.4	4
3	-9	2	9[illegible].8	1 2.5	187	-[illegible]	-6	2	67.1	61.3	6	6	-3	2	85.8	78.7	1[illegible]
[illegible]	-8	2	68.2	73.9	7	-5	-6	2	71.7	7[illegible].[illegible]	19[illegible]	7	-3	2	21.1	14.9	191
5	-9	2	69.7	74.2	1[illegible]	-5	-6	2	51.8	5[illegible].6	19[illegible]	8	-3	2	1 1.3	94.9	189
6	-9	2	[illegible].5	44.9	189	-7	-6	2	69.9	67.5	8	9	-3	2	14.[illegible]	8.7	198
7	-8	2	55.5	59.1	19[illegible]	-8	-6	2	43.[illegible]	41.2	13	9	-2	2	88.8	81.7	9
8	-9	2	14.[illegible]	1[illegible].[illegible]	2	-9	-6	2	4[illegible].8	41.[illegible]	19	8	-2	2	62.7	56.[illegible]	178
9	-9	2	69.4	78.6	1	-9	-5	2	67.9	67.5	9	7	-2	2	89.5	82.8	19[illegible]
9	-8	2	23.9	21.[illegible]	183	-8	-5	2	64.5	65.4	5	6	-2	2	42.8	36.[illegible]	188
8	-8	2	51.8	54.8	13	-7	-5	2	34.1	29.9	2.2	5	-2	2	125.1	115.9	6
7	-8	2	42.3	42.1	1	-6	-5	2	72.6	69.9	188	4	-2	2	95.6	88.9	4
6	-8	2	6[illegible]	5[illegible].6	192	-5	-5	2	91.3	86.5	6	3	-2	2	189.[illegible]	19[illegible].7	185
5	-8	2	81.6	84.5	188	-4	-5	2	74.[illegible]	72.2	9	2	-2	2	1[illegible].2	99.3	186
4	-8	2	66.9	66.5	8	-3	-5	2	1 3.5	96.5	185	1	-2	2	129.9	123.1	5
3	-8	2	51.3	48.8	15	-2	-5	2	51.[illegible]	49.1	197	[illegible]	-2	2	7[illegible].2	57.9	12
2	-8	2	26.8	24.9	2	[illegible]	-5	2	13[illegible].8	122.3	7	-1	-2	2	69.4	59.2	189
1	-8	2	111.[illegible]	111.4	188	1	-5	2	75.1	7[illegible].3	183	-2	-2	2	121.9	128.7	187
[illegible]	-8	2	3[illegible].9	3[illegible].4	9	2	-5	2	134.6	126.5	188	-3	-2	2	1[illegible].2	98.5	3
-1	-8	2	1 1.5	1 5.6	8	3	-5	2	29.4	27.5	181	-4	-2	2	149.[illegible]	164.4	5
-2	-8	2	3[illegible].9	25.5	185	4	-5	2	91.6	85.4	1	-5	-2	2	33.8	33.7	185
-3	-8	2	87.6	92.3	19[illegible]	5	-5	2	49.3	42.8	4	-6	-2	2	18.1	14.8	286
-4	-8	2	13.5	7.1	353	6	-5	2	1 1.2	95.6	189	-8	-2	2	55.2	61.1	12
-5	-8	2	56.5	57.9	14	7	-5	2	59.2	54.5	187	-9	-2	2	15.2	11.5	13
-6	-8	2	27.9	27.2	7	8	-5	2	93.6	89.9	7	-9	-1	2	58.9	73.2	9
-7	-8	2	67.9	69.3	191	9	-5	2	61.2	62.4	7	-8	-1	2	13.5	11.9	272
-8	-8	2	39.[illegible]	38.2	189	9	-4	2	61.9	58.6	193	-7	-1	2	94.3	116.5	187
-9	-8	2	44.6	47.1	12	8	-4	2	44.5	4[illegible].1	5	-6	-1	2	15.2	14.1	172
-8	-7	2	43.5	41.2	192	7	-4	2	1 2.3	97.2	8	-5	-1	2	93.3	11[illegible].6	7
-9	-7	2	41.8	4[illegible].8	195	6	-4	2	16.6	9.2	351	-4	-1	2	24.1	25.3	2
-7	-7	2	57.5	55.4	7	5	-4	2	129.9	12[illegible].4	188	-3	-1	2	185.9	249.4	184
-6	-7	2	68.7	68.7	1	4	-4	2	17.2	11.4	188	-2	-1	2	57.9	63.3	194
-5	-7	2	44.5	43.2	187	3	-4	2	182.9	175.2	5	-1	-1	2	1 1.2	1[illegible].6	7
-4	-7	2	17[illegible].2	177.8	185	2	-4	2	1 4.2	94.6	2	[illegible]	-1	2	31.6	24.5	16
-3	-7	2	27.3	22.9	6	1	-4	2	98.6	78.3	191	1	-1	2	163.7	189.6	185
-2	-7	2	95.1	96.4	0	[illegible]	-4	2	72.9	68.5	187	2	-1	2	74.6	63.8	189
-1	-7	2	31.6	27.2	1	-1	-4	2	116.9	1[illegible]7.2	5	3	-1	2	115.[illegible]	1[illegible].3	6
	-7	2	42.6	39.8	2 4	-2	-4	2	29.3	23.4	24	4	-1	2	151.5	139.2	4
1	-7	2	81.8	78.7	193	-3	-4	2	19[illegible].6	19[illegible].6	184	5	-1	2	63.7	53.1	19[illegible]
2	-7	2	1[illegible].5	99.7	8	-4	-4	2	39.8	35.[illegible]	193	6	-1	2	1 7.2	98.[illegible]	188
3	-7	2	32.9	31.8	11	-5	-4	2	74.2	72.4	6	7	-1	2	36.1	35.2	9

CHAPITRE V

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU "PENTACARBONATOCERATE DE SODIUM DODECAHYDRATE", $Na_6[Ce(CO_3)_5].12H_2O$.

I - ETUDE EXPERIMENTALE

I - 1. Morphologie des cristaux

Les cristaux, jaunes, ont une morphologie identique à celle décrite pour le cristal du composé thorique (Chapitre IV); ils donnent au faciès le même aspect de plaquette hexagonale.

I - 2. Données cristallographiques

L'étude aux rayons X établit l'isomorphisme des cristaux avec le complexe thorique. Les paramètres de la maille sont les suivants :

a = 9.53 (2) Å	M = 794.1
b = 9.84 (2) Å	Z = 2
c = 13.58 (3) Å	V = 1226 Å^3
α = 90.46 (18)°	D_c = 2.10 g/cm^3
β = 104.50 (21)°	D_m = 2.13 g/cm^3
γ = 95.42 (19)°	Groupe spatial $P\bar{1}$

La mesure des 7157 réflexions indépendantes pour la moitié de l'espace réciproque, réalisé sur un diffractomètre à quatre cercles, avec le rayonnement monochromatique du molybdène (λMo K$\bar{\alpha}$ = 0.7107), a été effectuée dans un domaine θ° de 35° maximum. Toutes les intensités mesurées ont été retenues pour l'affinement sans correction de l'effet d'absorption mais en tenant compte de la dispersion anomale pour les atomes de cérium ($\Delta f'$ et $\Delta f''$ pour λMo = 0.7107, International Tables for x-ray Crystallography, 1962).

II - ETUDE STRUCTURALE

Appliquant les mêmes méthodes décrites antérieurement, nous avons pu résoudre la structure, et nous avons obtenu, après quelques cycles d'affinement un coefficient de validité R et une corrélation réduite stabilisés aux valeurs suivantes : R = 0.051 et Rky = 0.9971.

Les coordonnées atomiques, les facteurs de température et les écarts-types correspondants sont consignés dans le Tableau 12 (calculs effectués sur l'ordinateur I.B.M. 370/168 au CIRCE, Orsay, France).

La structure étant isomorphe avec le composé thorique, nous nous bornerons à signaler que la précision sur les résultats est meilleurs du fait du plus grand nombre d'intensités mesurées.

Les distances Ce-O varient de 2.379 Å à 2.504 Å (distance moyenne 2.437 Å).

Comme pour le composé thorique, les groupes carbonates possèdent une liaison C-O plus courte que les autres pour l'oxygène qui n'est pas lié à l'atome lourd, ce qui confirme l'hypothèse d'une double liaison partiellement localisée.

Les distances, les angles et les écarts-types correspondants sont donnés dans le Tableau 13.

Atome	X	Y	Z
Ce	2348(0)	2838(0)	2294(0)
C(1)	4809(6)	4249(6)	1746(5)
C(2)	1079(6)	2837(6)	125(5)
C(3)	2267(7)	5269(6)	3464(5)
C(4)	3795(7)	59(6)	3240(6)
C(5)	-296(7)	1312(6)	2525(6)
O(1,1)	4810(5)	3054(5)	2159(4)
O(1,2)	5867(6)	4781(6)	1452(5)
O(1,3)	3627(5)	4817(5)	1682(5)
O(2,1)	483(6)	2699(5)	-803(4)
O(2,2)	2214(5)	2213(5)	563(4)
O(2,3)	637(5)	3600(5)	746(4)
O(3,1)	1316(5)	4979(5)	2614(4)
O(3,2)	3212(5)	4373(5)	3725(4)
O(3,3)	2301(6)	6300(5)	4012(4)
O(4,1)	3165(6)	602(5)	2294(4)
O(4,2)	4440(6)	-406(5)	3663(4)
O(4,3)	3755(6)	1696(5)	3780(4)
O(5,1)	538(7)	2185(6)	3198(5)
O(5,2)	193(5)	1094(5)	1746(4)
O(5,3)	-1460(6)	475(5)	-66(4)

Tableau 12. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique anisotropes ($x10^4$). Les écarts types sont donnés entre parenthèse.

Atome	X	Y	Z
W(1)	867(6)	475(5)	-66(4)
W(2)	7489(7)	3402(7)	404(5)
W(3)	6103(6)	7379(6)	831(5)
W(4)	5622(7)	649(7)	1177(5)
w(5)	3412(6)	7632(5)	1954(4)
W(6)	8530(6)	5540(7)	2818(5)
W(7)	629(6)	8298(6)	3136(5)
W(8)	6894(8)	8163(7)	3431(6)
W(9)	7085(6)	2385(6)	3641(4)
W(10)	6036(7)	572(7)	4197(5)
W(11)	8171(11)	54(9)	5147(7)
W(12)	9572(7)	6565(6)	5095(5)
Na(1)	4076(4)	8612(3)	464(3)
Na(2)	1461(3)	5892(3)	956(3)
Na(3)	1260(3)	9008(3)	1595(2)
Na(4)	8191(4)	7996(5)	2224(3)
Na(5)	8207(4)	4509(4)	4367(3)
Na(6)	6095(4)	1661(4)	4997(3)

Tableau 12 (suite)

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ce	28(0)	19(0)	15(0)	3(0)	3(0)	-2(0)
C(1)	20(6)	25(6)	28(3)	5(4)	7(3)	5(3)
C(2)	24(6)	15(5)	21(3)	-2(4)	2(3)	2(3)
C(3)	42(7)	25(6)	12(3)	6(4)	5(3)	-2(3)
C(4)	28(6)	18(5)	31(4)	4(4)	8(4)	7(3)
C(5)	26(6)	18(5)	33(4)	4(4)	10(4)	3(3)
O(1,1)	29(5)	30(5)	35(3)	7(3)	7(3)	13(3)
O(1,2)	33(5)	42(5)	45(4)	2(4)	22(4)	9(3)
O(1,3)	29(5)	21(4)	45(3)	11(3)	16(3)	8(3)
O(2,1)	49(6)	37(5)	17(2)	8(4)	-3(3)	-3(3)
O(2,2)	30(5)	27(4)	19(2)	15(3)	2(3)	2(2)
O(2,3)	38(5)	30(4)	20(2)	16(4)	2(3)	-3(2)
O(3,1)	28(5)	30(5)	27(3)	13(3)	2(3)	-2(3)
O(3,2)	39(5)	26(4)	19(2)	14(3)	-4(3)	-7(2)
O(3,3)	79(7)	31(5)	22(3)	20(4)	8(3)	-11(3)
O(4,1)	41(5)	17(4)	34(3)	8(3)	-7(3)	2(3)
O(4,2)	63(7)	37(5)	32(3)	32(4)	9(4)	14(3)
O(4,3)	71(7)	33(5)	30(3)	28(4)	3(4)	6(3)
O(5,1)	69(7)	69(7)	42(4)	-35(5)	33(4)	-28(4)
O(5,2)	39(5)	43(5)	23(3)	-9(4)	8(3)	-10(3)
O(5,3)	32(6)	47(6)	54(4)	-9(4)	20(4)	-2(4)

Tableau 12. (suite)

$$T=\exp-\left[\beta_{11}h^2a^{*2}+\beta_{22}k^2b^{*2}+\beta_{33}l^2c^{*2}+2\beta_{12}a^*b^*\cos\gamma^*+2\beta_{13}a^*c^*\cos\beta^*+2\beta_{23}b^*c^*\cos\alpha^*\right]$$

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
W(1)	60(6)	32(5)	28(3)	14(4)	4(3)	-4(3)
W(2)	56(7)	64(7)	46(4)	13(5)	16(4)	-8(4)
W(3)	53(6)	53(6)	37(3)	16(4)	18(4)	10(3)
W(4)	70(7)	63(7)	37(4)	12(5)	17(4)	-9(4)
W(5)	61(6)	34(5)	27(3)	13(4)	5(3)	-3(3)
W(6)	49(6)	78(7)	37(4)	5(5)	13(4)	0(4)
W(7)	61(7)	42(5)	32(3)	14(4)	-2(4)	1(3)
W(8)	86(9)	79(8)	54(5)	14(6)	27(5)	7(5)
W(9)	43(6)	64(6)	25(3)	10(4)	2(3)	-5(3)
W(10)	50(7)	96(8)	32(3)	-7(5)	6(4)	13(4)
W(11)	195(16)	95(10)	49(5)	9(10)	2(7)	-19(6)
W(12)	68(7)	60(6)	34(3)	7(5)	15(4)	-10(4)
Na(1)	44(33)	52(3)	38(2)	10(3)	12(2)	10(2)
Na(2)	49(3)	25(3)	39(2)	9(2)	10(2)	1(2)
Na(3)	50(3)	31(3)	26(2)	-3(2)	5(2)	-12(2)
Na(4)	44(4)	109(5)	40(2)	5(3)	3(2)	7(3)
Na(5)	55(4)	58(4)	31(2)	-3(3)	10(2)	-7(2)
Na(6)	68(4)	79(4)	25(2)	-8(3)	1(2)	11(2)

Tableau 12 (suite)

ANGLES DU POLYEDRE

O(1,3)	- O(1,1)	- O(3,2)	= 61.87	(0.22)°
O(1,3)	- "	- O(2,2)	= 70.67	(0.23)
O(3,2)	- "	- O(4,3)	= 52.29	(0.19)
O(4,3)	- "	- O(4,1)	= 45.29	(0.20)
O(4,1)	- "	- O(2,2)	= 60.10	(0.19)
O(1,1)	- O(1,3)	- O(2,2)	= 66.12	(0.23)
O(1,1)	- "	- O(3,2)	= 77.26	(0.24)
O(2,2)	- "	- O(2,3)	= 43.03	(0.18)
O(2,3)	- "	- O(3,1)	= 57.29	(0.19)
O(3,1)	- "	- O(3,2)	= 44.54	(0.19)
O(2,3)	- O(2,2)	- O(1,3)	= 67.40	(0.22)
O(2,3)	- "	- O(5,2)	= 66.14	(0.22)
O(1,3)	- "	- O(1,1)	= 43.21	(0.18)
O(1,1)	- "	- O(4,1)	= 57.90	(0.19)
O(4,1)	- "	- O(5,2)	= 58.51	(0.19)
O(2,2)	- O(2,3)	- O(5,2)	= 69.85	(0.22)
O(2,2)	- "	- O(1,3)	= 69.57	(0.22)
O(5,2)	- "	- O(5,1)	= 36.72	(0.18)
O(5,1)	- "	- O(3,1)	= 52.65	(0.18)
O(3,1)	- "	- O(1,3)	= 58.96	(0.19)
O(3,2)	- O(3,1)	- O(1,3)	= 70.40	(0.23)
O(3,2)	- "	- O(5,1)	= 73.04	(0.24)
O(1,3)	- "	- O(2,3)	= 63.75	(0.20)
O(2,3)	- "	- O(5,1)	= 79.01	(0.21)
O(3,1)	- O(3,2)	- O(5,1)	= 64.87	(0.23)
O(3,1)	- "	- O(1,3)	= 65.06	(0.22)
O(5,1)	- "	- O(4,3)	= 62.68	(0.21)
O(4,3)	- "	- O(1,1)	= 57.88	(0.19)
O(1,1)	- "	- O(1,3)	= 40.87	(0.17)
O(4,3)	- O(4,1)	- O(5,1)	= 59.15	(0.23)
O(4,3)	- "	- O(1,1)	= 70.68	(0.25)
O(5,1)	- "	- O(5,2)	= 38.02	(0.19)
O(5,2)	- "	- O(2,2)	= 62.47	(0.20)
O(2,2)	- "	- O(1,1)	= 62.00	(0.20)

Tableau 13.Distances interatomiques et angles.

O(4,1) - O(4,3) - O(1,1) =	64.03	(0.24)°
O(4,1) - " - O(5,1) =	82.65	(0.26)
O(1,1) - " - O(3,2) =	69.83	(0.21)
O(3,2) - " - O(5,1) =	64.79	(0.22)
O(5,2) - O(5,1) - O(4,1) =	53.37	(0.24)
" " - O(2,3) =	52.11	(0.23)
O(4,1) - " - O(4,3) =	38.20	(0.19)
O(4,3) - " - O(3,2) =	52.53	(0.20)
O(3,2) - " - O(3,1) =	42.08	(0.19)
O(3,1) - " - O(2,3) =	48.34	(0.18)
O(5,1) - O(5,2) - O(2,3) =	91.17	(0.27)
" - " - O(4,1) =	88.61	(0.27)
O(2,3) - " - O(2,2) =	44.01	(0.18)
O(2,2) - " - O(4,1) =	59.03	(0.19)

ANGLES DES GROUPES CARBONATES

O(1,1) - C(1) - O(1,2) =	122.38	(0.58)°
O(1,1) - " - O(1,3) =	113.72	(0.55)
O(1,2) - " - O(1,3) =	123.90	(0.59)
O(2,1) - C(2) - O(2,2) =	122.55	(0.54)
O(2,1) - " - O(2,3) =	123.79	(0.55)
O(2,2) - " - O(2,3) =	113.67	(0.52)
O(3,1) - C(3) - O(3,2) =	114.24	(0.54)
O(3,1) - " - O(3,3) =	124.15	(0.58)
O(3,2) - " - O(3,3) =	121.60	(0.57)
O(4,1) - C(4) - O(4,2) =	123.64	(0.60)
O(4,1) - " - O(4,3) =	116.13	(0.58)
O(4,2) - " - O(4,3) =	120.23	(0.59)
O(5,1) - C(5) - O(5,2) =	114.37	(0.60)
O(5,1) - " - O(5,3) =	122.70	(0.63)
O(5,2) - " - O(5,3) =	122.93	(0.61)

O-C-O = 120.00(0.57)°

Tableau 13 (suite)

DISTANCES ENTRE Ce-O

Ce	- O(1,1) =	2.390 (5) Å	
"	- O(1,3) =	2.459 (5)	
"	- O(2,2) =	2.395 (5)	
"	- O(2,3) =	2.485 (5)	
"	- O(3,1) =	2.486 (5)	
"	- O(3,2) =	2.379 (5)	
"	- O(4,1) =	2.402 (5)	Ce-O=2.437(5) Å
"	- O(4,3) =	2.468 (6)	
"	- O(5,1) =	2.398 (6)	
"	- O(5,2) =	2.504 (5)	

DISTANCES DU POLYEDRE

O(1,1)	- O(1,3) =	2.172 (7) Å	
"	- O(2,2) =	2.901 (7)	
"	- O(3,2) =	3.238 (7)	
"	- O(4,1) =	2.783 (7)	
"	- O(4,3) =	2.921 (8)	
O(1,3)	- O(2,2) =	2.993 (7)	
"	- O(2,3) =	2.949 (7)	
"	- O(3,1) =	2.817 (7)	
"	- O(3,2) =	2.927 (7)	
O(2,2)	- O(2,3) =	2.180 (7)	
"	- O(4,1) =	2.848 (7)	
"	- O(5,2) =	2.946 (7)	
O(2,3)	- O(3,1) =	2.767 (7)	
"	- O(5,1) =	3.635 (8)	
"	- O(5,2) =	2.869 (7)	
O(3,1)	- O(3,2) =	2.179 (7)	
"	- O(5,1) =	2.944 (8)	
O(3,2)	- O(4,3) =	2.729 (8)	
"	- O(5,1) =	3.110 (8)	
O(4,1)	- O(4,3) =	2.200 (8)	
"	- O(5,1) =	3.528 (8)	
"	- O(5,2) =	2.832 (7)	
O(4,3)	- O(5,1) =	3.054 (9)	
O(5,1)	- O(5,2) =	2.174 (8)	

Tableau 13 (suite)

DISTANCES DES GROUPES CARBONATES

C(1)	- O(1,1) = 1.306 (8) Å	
"	- O(1,2) = 1.247 (9)	
"	- O(1,3) = 1.289 (8)	
C(2)	- O(2,1) = 1.247 (8)	
"	- O(2,2) = 1.307 (8)	
"	- O(2,3) = 1.297 (8)	
C(3)	- O(3,1) = 1.289 (8)	
"	- O(3,2) = 1.306 (8)	
"	- O(3,3) = 1.247 (8)	
C(4)	- O(4,1) = 1.276 (8)	
"	- O(4,2) = 1.271 (9)	
"	- O(4,3) = 1.316 (8)	
C(5)	- O(5,1) = 1.304 (9)	C-O = 1.294(8)Å ligand
"	- O(5,2) = 1.283 (9)	C-O = 1.252(9)Å termina
"	- O(5,3) = 1.249 (9)	

O(1,1)	- O(1,2) = 2.237 (8)	
O(1,1)	- O(1,3) = 2.172 (7)	
O(1,2)	- O(1,3) = 2.238 (8)	
O(2,1)	- O(2,2) = 2.240 (7)	
O(2,1)	- O(2,3) = 2.243 (7)	
O(2,2)	- O(2,3) = 2.180 (7)	
O(3,1)	- O(3,2) = 2.179 (7)	
O(3,1)	- O(3,3) = 2.240 (8)	
O(3,2)	- O(3,3) = 2.229 (7)	
O(4,1)	- O(4,2) = 2.245 (8)	
O(4,1)	- O(4,3) = 2.200 (8)	
O(4,2)	- O(4,3) = 2.243 (8)	
O(5,1)	- O(5,2) = 2.174 (8)	
O(5,1)	- O(5,3) = 2.241 (9)	
O(5,2)	- O(5,3) = 2.224 (8)	

O-O = 2.219(8)Å

Tableau 13 (suite)

DISTANCES ENTRE Na-O

Na(1) - W(1) = 2.337 (7) Å

Na(1) - W(2) = 2.464 (8)

Na(1) - W(3) = 2.328 (7)

Na(1) - W(4) = 2.424 (7)

Na(1) - W(4) = 2.414 (7)

Na(1) - W(5) = 2.445 (7)

Na-O = 2.402(7)Å

Na(2) - O(2,3) = 2.307 (6)

Na(2) - O(1,3)=2.400 (6)

Na(2) - W(2) = 2.389 (7)

Na(2) - W(5) = 2.517 (6)

Na(2) - O(2,1) = 2.387 (6)

Na(2) - O(3,1)=2.459 (6)

Na-O = 2.410(6)Å

Na(3) - O(2,1)=2.302 (6)

Na(3) - W(5) = 2.512 (6)

Na(3) - W(1) = 2.323 (6)

Na(3) - O(4,1)=2.288 (6)

Na(3) - O(5,2)=2.403 (6)

Na(3) - W(7) =2.408 (7)

Na-O = 2.373(6)Å

Na(4) - W(3) = 2.405 (7)

Na(4) - W(6) = 2.575 (8)

Na(4) - O(2,1)=2.674 (7)

Na(4) - W(7) = 2.335 (7)

Na(4) - O(5,3)=2.709 (7)

Na(4) - W(8) = 2.300 (9)

Na-O = 2.500(7)Å

Tableau 13 (suite)

Na(5) - W(9) = 2.345 (7) Å

Na(5) - W(12) = 2.365 (7)

Na(5) - W(6) = 2.416 (7)

Na(5) - W(12) = 2.406 (7)

Na(5) - W(10) = 2.451 (8)

Na(5) - O(3,3) = 2.490 (7)

Na-O = 2.412(7)Å

Na(6) - O(4,2) = 2.796 (7)

Na(6) - O(4,2) = 2.338 (7)

Na(6) - W(11) = 2.618 (10)

Na(6) - W(9) = 2.356 (7)

Na(6) - O(3,3) = 2.555 (7)

Na(6) - O(4,3) = 2.425 (7)

Na-O = 2.515(7)Å

LIAISONS HYDROGENE

W(1) - O(2,2) = 2.693 (7) Å

W(2) - O(1,2) = 2.780 (9)

W(3) - O(1,2) = 2.203 (8)
" - O(2,2) = 2.779 (8)

W(4) - O(1,1) = 2.965 (8)
" - O(5,3) = 2.980 (9)

W(5) - O(4,2) = 2.918 (8)

W(6) - O(1,2) = 2.777 (9)
" - O(3,1) = 2.842 (8)

W(7) - O(3,3) = 2.737 (8)
" - W(11) = 2.764 (11)

W(8) - O(4,2) = 2.922 (10)
" - W(10) = 2.753 (10)

W(9) - O(5,3) = 2.791 (8)
" - O(1,1) = 2.700 (8)

W(10) - O(3,2) = 2.807 (12)
" - " = 2.738 (8)

W(11) - W(8) = 2.909 (12)

W(12) - O(5,1) = 2.648 (9)

Tableau 13 (suite)

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
[illegible]																	
-11	0	29.6	29.2	15	0	-9	0	[illegible]	[illegible]	193	-7	-6	0	44.5	43.3	190
-11	0	14.4	13.2	18	-1	-9	0	44.5	45.8	4	-6	-6	0	59.1	55.8	10
-11	0	41.4	40.9	194	-2	-9	0	[illegible]	24.4	32	-4	-6	0	25.3	27.8	199
-11	0	32.0	32.2	192	-3	-9	0	[illegible]	17.1	183	-3	-6	0	43.2	41.6	197
-11	0	[illegible]	[illegible]	21	-4	-9	0	41.0	39.6	199	-2	-6	0	30.7	31.1	12
-11	0	37.5	39.7	16	-6	-9	0	54.6	54.8	12	-1	-6	0	51.8	49.1	16
-12	0	32.4	34.5	193	-7	-9	0	18.1	17.7	12	0	-6	0	38.7	38.2	188
-12	0	30.8	32.9	198	-8	-9	0	37.6	39.4	195	1	-6	0	80.2	77.0	191
-12	0	22.7	23.1	14	-9	-9	0	19.5	21.8	194	2	-6	0	28.5	27.1	3
-12	0	35.5	37.3	17	-10	-9	0	22.2	23.2	20	3	-6	0	84.6	82.9	10
-12	0	48.6	51.1	194	-11	-9	0	23.2	22.5	15	4	-6	0	15.9	16.1	4
-12	0	41.8	42.3	15	-12	-8	0	16.3	18.1	24	5	-6	0	43.2	41.8	200
-12	0	14.1	13.6	202	-10	-8	0	28.9	27.8	195	6	-6	0	22.1	20.4	191
-11	0	15.1	21.3	188	-9	-8	0	22.1	20.3	204	7	-6	0	27.9	28.0	26
-11	0	26.7	26.5	20	-8	-8	0	37.4	38.8	10	8	-6	0	33.5	33.9	9
-11	0	30.5	29.5	199	-7	-8	0	45.7	46.9	12	9	-6	0	62.9	62.8	190
-11	0	33.5	31.7	19	-6	-8	0	21.4	20.1	196	10	-6	0	20.3	22.5	199
-11	0	47.0	46.3	195	-5	-8	0	35.2	35.5	200	11	-6	0	33.5	32.7	14
-11	0	17.6	17.8	185	-4	-8	0	18.6	18.8	10	12	-6	0	23.8	21.6	21
-11	0	37.3	37.0	18	-3	-8	0	83.7	82.0	9	12	-5	0	37.3	38.1	194
-11	0	13.3	14.3	20	-1	-8	0	46.7	44.3	199	11	-5	0	34.2	34.0	9
-11	0	[illegible]	37.7	198	0	-8	0	[illegible]	43.3	185	10	-5	0	44.9	45.2	14
-11	0	[illegible]	[illegible]	201	1	-8	0	73.2	72.3	13	9	-5	0	13.8	21.6	192
-11	0	48.1	49.1	11	2	-8	0	20.3	17.4	14	8	-5	0	73.9	71.5	191
-11	0	[illegible]	50.3	17	3	-8	0	[illegible]	48.3	196	7	-5	0	34.1	36.6	176
-11	0	44.7	45.1	194	4	-8	0	16.7	18.0	203	6	-5	0	95.3	90.3	8
-11	0	19.2	20.7	15	5	-8	0	47.9	47.7	13	5	-5	0	16.5	16.6	1
-11	0	37.1	36.6	17	7	-8	0	47.8	48.1	191	4	-5	0	45.4	44.1	200
-11	0	37.7	35.3	197	8	-8	0	33.4	30.9	199	1	-5	0	41.9	39.2	8
-11	0	[illegible]	24.2	20	9	-8	0	29.3	29.5	12	0	-5	0	71.4	66.7	192
-10	0	35.3	36.1	15	10	-8	0	32.9	31.3	16	-1	-5	0	59.3	56.7	189
-10	0	31.9	31.5	201	12	-8	0	34.6	33.5	197	-2	-5	0	52.9	54.0	12
-10	0	20.4	20.7	35	12	-7	0	13.7	16.8	17	-3	-5	0	37.6	34.5	17
-10	0	16.0	17.0	7	11	-7	0	27.0	25.8	201	-4	-5	0	53.2	52.5	190
-10	0	55.3	56.0	193	9	-7	0	29.5	31.0	15	-5	-5	0	51.2	48.1	195
-10	0	15.9	14.0	194	8	-7	0	39.0	39.8	14	-7	-5	0	62.1	59.0	11
-10	0	62.4	62.3	10	7	-7	0	18.6	19.2	203	-8	-5	0	34.9	35.5	186
-10	0	29.2	30.0	201	6	-7	0	66.9	63.7	191	-9	-5	0	53.9	57.7	192
-10	0	23.6	23.7	203	4	-7	0	71.8	69.8	11	-11	-5	0	30.1	28.3	21
-10	0	23.0	23.7	26	3	-7	0	19.6	20.4	189	-12	-4	0	29.4	28.8	19
-10	0	19.6	22.1	198	2	-7	0	42.2	43.4	200	-10	-4	0	35.0	35.0	199
-10	0	30.8	31.0	202	0	-7	0	55.4	54.2	15	-8	-4	0	29.4	30.8	24
-10	0	19.1	20.3	11	-1	-7	0	13.5	16.1	17	-6	-4	0	67.0	63.1	193
-10	0	45.4	47.0	13	-2	-7	0	41.9	39.8	201	-5	-4	0	39.2	36.4	189
-10	0	[illegible]	[illegible]	204	-3	-7	0	22.1	21.6	194	-4	-4	0	35.9	36.2	21
-10	0	15.8	15.7	36	-4	-7	0	20.3	26.2	27	-2	-4	0	101.4	94.5	188
-9	0	21.0	20.7	29	-5	-7	0	60.3	60.2	6	-1	-4	0	55.5	55.9	191
-9	0	23.1	21.0	211	-7	-7	0	27.6	27.3	198	0	-4	0	77.4	71.4	8
-9	0	13.1	15.7	200	-8	-7	0	35.7	36.3	12	1	-4	0	16.4	19.6	39
-9	0	31.3	31.6	15	-9	-7	0	16.2	15.3	36	2	-4	0	83.0	80.3	186
-9	0	35.8	37.1	12	-11	-7	0	30.5	29.2	193	3	-4	0	66.3	62.2	193
-9	0	54.4	54.8	191	-12	-6	0	24.3	23.7	204	4	-4	0	47.2	45.6	6
-9	0	39.8	37.8	12	-10	-6	0	35.2	34.6	17	5	-4	0	86.7	73.5	10
-9	0	63.5	63.4	10	-9	-6	0	22.0	23.9	11	6	-4	0	24.0	25.5	352
-9	0	21.9	20.9	197	-8	-6	0	48.2	47.7	193	7	-4	0	81.6	79.2	191

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
9	-4	0	55.5	50.3	14	-5	-1	0	70.5	73.5	192	1	2	0	22.9	15.8	18
11	-4	0	22.4	23.8	207	-6	-1	0	56.9	55.7	186	2	2	0	69.2	63.0	14
12	-4	0	23.8	23.7	191	-7	-1	0	37.6	40.9	17	3	2	0	25.3	25.2	356
12	-3	0	34.3	33.7	18	-8	-1	0	26.1	30.0	13	4	2	0	124.9	116.9	188
10	-3	0	64.1	62.0	192	-9	-1	0	29.3	32.7	198	5	2	0	21.1	23.9	359
8	-3	0	36.4	35.8	20	-11	-1	0	16.0	23.4	18	6	2	0	83.0	80.6	10
6	-3	0	77.2	71.2	191	-12	-1	0	20.4	25.9	19	7	2	0	37.1	37.2	5
5	-3	0	80.5	76.1	185	-11	0	0	52.5	56.8	190	8	2	0	38.9	37.2	200
4	-3	0	219.7	212.3	3	-10	0	0	21.7	27.9	195	10	2	0	33.2	32.3	18
2	-3	0	153.7	146.3	185	-8	0	0	34.5	37.9	14	11	2	0	24.2	25.7	14
1	-3	0	112.9	109.7	187	-7	0	0	27.5	29.3	198	12	2	0	23.5	29.5	196
0	-3	0	17.7	13.1	148	-6	0	0	42.3	44.2	196	11	3	0	31.2	32.2	199
-1	-3	0	159.2	151.2	5	-5	0	0	83.2	86.8	4	9	3	0	57.0	54.6	12
-2	-3	0	60.6	57.3	354	-3	0	0	34.5	38.8	187	7	3	0	70.6	67.3	192
-3	-3	0	80.6	75.6	191	-2	0	0	02.1	105.6	189	5	3	0	45.1	42.1	19
-5	-3	0	43.9	42.1	19	2	0	0	02.0	105.6	189	3	3	0	80.0	75.6	191
-7	-3	0	70.6	67.3	192	3	0	0	34.6	38.8	187	2	3	0	60.9	57.3	354
-9	-3	0	56.0	54.6	12	5	0	0	83.3	86.8	4	1	3	0	153.9	151.2	5
-11	-3	0	30.6	32.2	199	6	0	0	43.4	44.2	196	0	3	0	17.9	18.1	148
-12	-2	0	25.7	29.5	196	7	0	0	29.4	29.3	198	-1	3	0	113.2	109.9	187
-11	-2	0	23.2	25.7	14	8	0	0	36.5	37.9	14	-2	3	0	154.0	146.3	185
-10	-2	0	31.6	32.3	18	10	0	0	22.7	27.9	195	-4	3	0	220.1	212.3	3
-8	-2	0	36.9	37.2	200	11	0	0	53.0	56.8	190	-5	3	0	80.2	76.1	185
-7	-2	0	35.6	37.2	5	12	1	0	22.2	25.9	19	-6	3	0	76.5	71.2	191
-6	-2	0	82.4	80.6	10	11	1	0	19.1	23.4	18	-8	3	0	38.1	36.8	20
-5	-2	0	20.6	23.9	359	9	1	0	29.7	32.7	198	-10	3	0	63.9	62.0	192
-4	-2	0	123.1	116.9	188	8	1	0	25.8	30.0	15	-12	3	0	34.1	35.7	18
-3	-2	0	25.7	25.2	356	7	1	0	36.6	40.9	17	-12	4	0	20.3	23.7	191
-2	-2	0	69.0	63.0	14	6	1	0	57.6	55.7	186	-11	4	0	20.1	23.8	207
-1	-2	0	22.6	15.8	18	5	1	0	75.5	73.5	192	-9	4	0	54.8	50.3	14
0	-2	0	78.1	69.7	192	4	1	0	19.1	19.1	172	-7	4	0	81.4	75.2	191
1	-2	0	78.2	73.2	187	3	1	0	97.7	90.3	9	-6	4	0	23.0	25.5	356
2	-2	0	71.3	64.6	11	2	1	0	13.5	13.4	1	-5	4	0	85.5	78.3	10
3	-2	0	145.8	127.5	175	1	1	0	114.7	110.1	159	-4	4	0	46.8	45.8	6
4	-2	0	114.4	107.7	186	-1	1	0	98.6	90.4	9	-3	4	0	67.4	62.2	193
5	-2	0	68.4	61.6	191	-2	1	0	85.8	79.9	4	-2	4	0	83.9	80.0	186
6	-2	0	75.4	70.7	6	-3	1	0	39.2	35.8	203	-1	4	0	17.5	19.6	39
7	-2	0	100.4	94.8	7	-4	1	0	16.6	20.2	206	0	4	0	78.2	71.4	8
8	-2	0	25.5	29.3	192	-5	1	0	93.5	87.5	7	1	4	0	55.3	55.9	191
9	-2	0	37.2	35.3	201	-6	1	0	77.7	73.3	8	2	4	0	101.0	94.5	188
11	-2	0	34.6	33.9	19	-8	1	0	71.4	70.5	190	4	4	0	36.4	36.2	21
12	-1	0	43.0	43.3	194	-9	1	0	27.9	29.0	12	5	4	0	40.0	36.4	189
10	-1	0	40.4	40.3	16	-10	1	0	40.1	40.3	16	6	4	0	68.1	63.1	193
9	-1	0	29.2	29.0	12	-12	1	0	41.9	43.3	194	8	4	0	30.7	30.8	24
8	-1	0	71.4	70.5	190	-11	2	0	34.7	33.9	19	10	4	0	38.4	35.0	199
6	-1	0	76.5	73.3	8	-9	2	0	37.0	35.3	201	12	4	0	29.8	28.8	19
5	-1	0	93.3	87.5	7	-8	2	0	25.3	25.8	192	12	5	0	16.7	17.1	2
4	-1	0	17.1	20.2	206	-7	2	0	99.2	94.8	7	11	5	0	31.0	28.3	21
3	-1	0	40.2	35.3	203	-6	2	0	74.2	70.7	6	9	5	0	60.2	57.7	192
2	-1	0	85.2	79.9	4	-5	2	0	63.0	61.8	191	8	5	0	37.6	35.5	180
1	-1	0	98.0	90.4	9	-4	2	0	115.2	107.7	186	7	5	0	63.5	59.0	11
-1	-1	0	114.0	110.1	189	-3	2	0	146.1	127.5	175	6	5	0	16.1	16.0	23
-2	-1	0	16.7	13.4	1	-2	2	0	70.8	64.6	11	5	5	0	51.2	43.1	195
-3	-1	0	90.6	90.3	9	-1	2	0	78.4	73.2	187	4	5	0	54.6	52.5	190
-4	-1	0	17.6	19.1	172	0	2	0	78.3	69.7	192	3	5	0	37.4	34.5	17

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FC	FC	PH
2	5	0	53.4	54.0	12	-12	8	0	32.6	33.5	197	8	11	0	29.9	29.2	20
1	5	0	59.8	56.7	185	-10	8	0	34.1	31.3	18	6	11	0	39.6	38.3	197
0	5	0	71.9	66.7	192	-9	8	0	29.0	29.5	12	4	11	0	37.7	36.6	17
-1	5	0	42.5	39.2	8	-8	8	0	31.6	30.9	199	3	11	0	20.5	20.7	15
-4	5	0	45.5	44.1	200	-7	8	0	47.1	48.1	191	2	11	0	46.1	46.1	194
-5	5	0	13.8	18.6	1	-5	8	0	47.5	47.7	13	0	11	0	29.7	30.0	17
-6	5	0	95.0	90.0	8	-4	8	0	18.3	18.0	203	-1	11	0	47.9	49.1	11
-7	5	0	33.7	36.6	176	-3	8	0	48.8	48.0	196	-2	11	0	19.0	21.4	201
-8	5	0	75.3	71.6	191	-2	8	0	20.2	17.4	14	-3	11	0	37.1	37.2	198
-9	5	0	17.4	21.6	192	-1	8	0	80.1	78.0	10	-4	11	0	13.9	14.3	20
10	5	0	43.6	43.2	14	0	8	0	23.4	23.3	185	-5	11	0	36.8	37.0	18
11	5	0	33.6	34.0	9	1	8	0	45.9	44.3	199	-6	11	0	16.0	17.8	189
12	5	0	37.3	36.1	194	3	8	0	84.5	82.0	9	-7	11	0	45.6	46.0	195
12	6	0	21.8	21.6	21	4	8	0	18.7	18.8	10	-9	11	0	32.0	31.7	19
11	6	0	31.7	32.7	14	5	8	0	36.9	35.5	200	-11	11	0	30.1	29.5	199
10	6	0	20.8	22.5	199	6	8	0	20.3	20.1	196	-10	12	0	25.2	26.5	20
-9	6	0	63.0	62.0	190	7	8	0	47.3	46.9	12	-9	12	0	17.1	21.7	188
-8	6	0	33.4	33.9	9	8	8	0	39.7	38.0	10	-6	12	0	42.8	42.3	15
-7	6	0	26.9	28.0	28	9	8	0	21.5	20.3	204	-4	12	0	50.1	51.1	194
-6	6	0	20.8	20.4	191	10	8	0	29.6	27.8	196	-2	12	0	36.7	37.3	17
-5	6	0	44.0	41.6	200	12	8	0	20.3	18.1	24	1	12	0	21.6	23.1	14
-4	6	0	15.5	18.1	4	11	9	0	22.7	22.5	15	0	12	0	31.3	32.9	198
-3	6	0	85.0	82.9	10	10	9	0	25.7	25.2	20	1	12	0	34.1	34.5	193
-2	6	0	28.0	27.1	3	9	9	0	22.9	21.6	194	2	12	0	26.6	29.7	16
-1	6	0	79.9	77.0	191	8	9	0	40.6	39.4	195	3	12	0	24.4	24.2	21
0	6	0	33.6	33.2	188	7	9	0	17.1	17.7	12	4	12	0	32.1	32.2	192
1	6	0	52.7	49.1	10	6	9	0	54.4	54.8	12	5	12	0	40.8	40.9	194
2	6	0	31.4	31.1	12	4	9	0	42.7	39.6	199	6	12	0	15.6	13.2	18
3	6	0	43.6	41.6	197	3	9	0	16.3	17.1	183	7	12	0	29.0	29.2	19
4	6	0	26.1	27.8	199	2	9	0	24.6	24.4	32	9	-12	1	25.6	25.7	21
5	6	0	58.8	59.6	10	1	9	0	43.7	45.8	4	7	-12	1	34.6	34.1	199
7	6	0	44.9	43.3	190	0	9	0	60.7	58.9	193	5	-12	1	47.7	49.4	13
8	6	0	50.3	47.7	193	-1	9	0	21.5	20.9	197	3	-12	1	37.7	39.9	198
9	6	0	22.3	23.9	11	-2	9	0	64.0	63.4	10	2	-12	1	14.9	21.3	189
10	6	0	37.2	34.3	17	-3	9	0	38.3	37.8	12	1	-12	1	39.2	39.2	16
12	6	0	24.5	23.7	204	-5	9	0	53.5	54.8	191	-1	-12	1	31.1	30.8	200
12	7	0	13.8	15.2	11	-6	9	0	35.3	37.1	12	-2	-12	1	20.3	23.8	198
11	7	0	30.2	29.2	198	-7	9	0	31.2	31.6	19	-3	-12	1	16.9	17.5	28
9	7	0	13.8	15.3	36	-9	9	0	20.6	21.0	211	-4	-12	1	40.4	41.7	11
8	7	0	37.5	36.3	12	-11	9	0	19.0	20.7	29	-5	-12	1	30.4	29.8	193
7	7	0	28.6	27.9	198	-12	10	0	14.1	15.7	36	-6	-12	1	29.9	28.4	199
5	7	0	61.6	58.2	6	-10	10	0	25.6	26.5	204	-7	-12	1	12.9	13.7	18
4	7	0	27.0	26.2	27	-8	10	0	46.6	47.0	13	-8	-12	1	22.3	22.6	23
3	7	0	21.1	21.6	194	-7	10	0	16.2	20.3	11	-9	-11	1	23.1	22.6	24
2	7	0	41.3	39.8	201	-6	10	0	31.2	31.0	202	-7	-11	1	39.5	37.9	196
1	7	0	15.0	16.1	170	-5	10	0	21.5	22.1	198	-6	-11	1	16.9	19.1	191
0	7	0	56.0	54.2	15	-4	10	0	23.1	23.7	26	-5	-11	1	35.1	34.7	17
-2	7	0	42.6	43.4	200	-2	10	0	24.1	23.7	203	-4	-11	1	27.8	27.2	12
-3	7	0	18.7	20.4	169	-1	10	0	28.1	30.0	201	-3	-11	1	20.4	21.9	208
-4	7	0	72.3	69.8	11	1	10	0	61.7	62.3	10	-1	-11	1	20.9	23.6	21
-6	7	0	66.4	63.7	191	2	10	0	18.9	19.0	194	0	-11	1	16.2	18.2	32
-7	7	0	18.3	19.2	202	3	10	0	55.4	56.0	193	2	-11	1	18.1	20.7	213
-8	7	0	40.3	39.3	14	5	10	0	20.4	20.7	35	3	-11	1	29.8	33.3	8
-9	7	0	29.8	31.0	15	7	10	0	31.7	31.5	201	4	-11	1	34.0	35.3	19
11	7	0	25.4	25.3	201	9	10	0	35.7	36.1	15	5	-11	1	22.0	24.2	186

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
6-11	1	50.4	52.4	193	-9	-7	1	19.0	18.9	23	9	-5	1	47.1	45.5	13
8-11	1	32.6	32.0	20	-7	-7	1	27.6	28.8	201	10	-5	1	23.7	24.5	15
10-11	1	29.5	29.7	200	-5	-7	1	52.6	51.4	13	11	-5	1	19.2	17.7	210
11-10	1	20.6	22.0	26	-4	-7	1	43.9	45.4	186	12	-5	1	13.8	14.2	211
9-10	1	45.0	45.2	195	-3	-7	1	76.3	74.0	191	12	-4	1	20.3	19.3	27
7-10	1	45.0	45.4	14	-1	-7	1	46.2	45.2	18	11	-4	1	18.0	19.5	195
6-10	1	17.8	21.4	10	0	-7	1	17.0	9.5	3	10	-4	1	39.4	36.3	198
5 10	1	43.4	45.1	195	1	-7	1	72.4	70.9	192	8	-4	1	76.6	70.8	10
3-10	1	19.3	21.9	29	3	-7	1	73.5	74.8	10	7	-4	1	26.3	26.3	183
1-10	1	33.9	32.5	197	5	-7	1	77.6	74.6	190	6	-4	1	75.0	70.0	192
0-10	1	28.0	29.1	201	6	-7	1	28.0	27.2	197	4	-4	1	68.0	81.8	10
-1-10	1	58.1	59.5	6	7	-7	1	39.5	35.9	15	3	-4	1	72.6	69.4	3
-2-10	1	64.7	68.0	9	8	-7	1	53.3	51.2	10	2	-4	1	103.0	95.3	189
-4-10	1	25.3	26.3	207	9	-7	1	20.0	20.3	202	1	-4	1	51.4	47.8	189
-6-10	1	44.0	42.2	15	10	-7	1	25.1	23.8	204	0	-4	1	120.3	113.6	6
-8-10	1	26.1	24.1	206	12	-7	1	30.1	27.7	19	-1	-4	1	53.7	51.4	10
-10-10	1	29.8	30.7	17	12	-6	1	23.0	21.9	196	-2	-4	1	59.1	58.9	191
-11 -9	1	24.1	24.1	18	11	-6	1	23.8	22.0	22	-3	-4	1	88.4	84.3	188
-9 -9	1	34.6	31.8	198	10	-6	1	49.9	49.3	9	-5	-4	1	75.3	70.2	10
-8 -9	1	18.7	18.6	9	9	-6	1	41.2	40.5	192	-7	-4	1	60.4	56.9	193
-7 -9	1	45.4	44.2	14	8	-6	1	47.3	46.4	194	-9	-4	1	49.2	48.4	14
-5 -9	1	29.3	30.0	205	7	-6	1	29.8	28.9	12	-11	-4	1	39.2	38.6	197
-3 -9	1	59.3	59.4	12	6	-6	1	14.3	16.7	48	-12	-3	1	29.4	30.0	199
-1 -9	1	65.0	66.3	191	5	-6	1	29.8	29.9	189	-11	-3	1	25.8	27.1	6
0 -9	1	30.0	29.5	193	4	-6	1	65.6	60.8	194	-10	-3	1	44.4	44.7	14
1 -9	1	74.2	75.4	8	2	-6	1	37.5	36.1	24	-9	-3	1	25.5	28.7	183
2 -9	1	36.9	34.3	13	0	-6	1	121.9	118.9	188	-8	-3	1	48.6	46.2	197
3 -9	1	31.4	29.2	200	-1	-6	1	21.4	22.5	190	-7	-3	1	18.9	20.2	184
4 -9	1	46.8	45.9	193	-2	-6	1	73.9	72.4	10	-6	-3	1	76.1	70.8	11
5 -9	1	23.4	23.9	18	-3	-6	1	53.0	51.7	7	-4	-3	1	124.2	115.1	187
6 -9	1	34.2	32.7	19	-4	-6	1	59.5	58.0	192	-3	-3	1	24.8	27.4	346
8 -9	1	24.5	25.6	206	-5	-6	1	52.7	50.7	190	-2	-3	1	54.6	57.0	13
10 -9	1	25.0	25.7	24	-6	-6	1	30.9	29.3	19	-1	-3	1	104.3	96.5	5
12 -9	1	38.1	36.9	196	-7	-6	1	44.0	43.1	12	1	-3	1	146.0	132.9	186
11 -8	1	26.5	25.4	204	-8	-6	1	25.1	25.8	197	2	-3	1	60.3	56.2	9
9 -8	1	36.9	34.7	17	-9	-6	1	32.0	30.5	199	3	-3	1	122.9	113.8	6
8 -8	1	25.9	27.1	13	-11	-6	1	27.7	27.0	20	5	-3	1	70.9	64.3	193
7 -8	1	43.5	42.9	194	-12	-5	1	26.6	24.6	23	6	-3	1	60.8	56.8	3
6 -8	1	38.2	38.0	194	-10	-5	1	41.4	39.1	197	7	-3	1	33.5	35.3	22
5 -8	1	64.0	65.5	7	-9	-5	1	17.1	18.2	193	8	-3	1	34.2	36.8	181
4 -8	1	54.7	53.5	11	-8	-5	1	33.4	33.2	19	9	-3	1	53.4	47.7	196
2 -8	1	80.2	79.2	190	-7	-5	1	25.8	24.7	15	11	-3	1	38.9	37.7	16
1 -8	1	16.3	14.3	160	-6	-5	1	26.6	25.5	206	12	-3	1	21.4	21.3	9
0 -8	1	67.8	66.4	11	-5	-5	1	48.6	47.2	192	12	-2	1	44.2	43.5	194
-2 -8	1	33.6	33.5	205	-4	-5	1	71.0	67.1	8	10	-2	1	40.8	39.5	17
-6 -8	1	37.5	37.9	199	-3	-5	1	60.2	56.7	11	8	-2	1	32.3	31.0	205
-7 -8	1	18.6	20.1	194	-2	-5	1	76.5	74.9	187	6	-2	1	79.5	75.3	9
-8 -8	1	45.5	44.4	12	-1	-5	1	95.0	91.6	189	5	-2	1	68.8	63.6	6
-9 -8	1	19.8	20.2	17	1	-5	1	109.7	106.9	7	4	-2	1	74.7	71.2	190
-10 -8	1	15.4	16.1	209	2	-5	1	43.9	41.5	184	2	-2	1	94.3	84.3	7
11 -8	1	31.7	30.2	194	3	-5	1	108.5	104.9	189	1	-2	1	52.2	43.7	16
12 -8	1	19.1	17.8	18	5	-5	1	44.0	40.7	20	0	-2	1	35.3	32.3	186
12 -7	1	28.8	27.3	198	6	-5	1	15.5	17.5	3	-1	-2	1	39.2	34.9	204
11 -7	1	21.3	21.5	195	7	-5	1	59.9	56.9	194	-2	-2	1	43.3	44.4	7
10 -7	1	21.1	23.0	21	8	-5	1	28.5	30.7	190	-3	-2	1	120.2	115.3	7

H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH	H	K	L	FO	FC	PH
-4	-2	1	18.3	21.6	187	-1	1	1	13.3	16.7	351	8	3	1	70.7	68.2	10
-5	-2	1	85.6	79.1	191	0	1	1	99.1	98.4	190	10	3	1	27.4	27.0	203
-7	-2	1	90.8	86.5	5	1	1	1	24.0	22.9	0	11	3	1	15.5	16.3	201
-9	-2	1	59.8	59.1	192	2	1	1	49.9	45.7	20	12	3	1	14.4	14.9	33
10	-2	1	25.7	27.6	190	3	1	1	32.4	32.9	174	11	4	1	40.5	39.5	14
11	-2	1	39.2	41.0	13	4	1	1	104.2	104.2	183	9	4	1	44.4	43.7	196
12	-2	1	16.2	19.2	17	5	1	1	19.1	22.4	195	8	4	1	13.4	17.2	1
12	-1	1	21.6	27.2	15	6	1	1	42.3	43.5	16	7	4	1	30.7	29.3	26
11	-1	1	28.7	35.1	193	7	1	1	45.7	48.6	9	5	4	1	41.6	41.7	200
-9	-1	1	19.1	21.0	17	8	1	1	55.8	60.3	190	4	4	1	50.4	49.0	186
-8	-1	1	64.2	65.1	10	10	1	1	33.5	38.6	11	3	4	1	97.5	91.8	8
-7	-1	1	23.0	27.0	190	11	1	1	17.8	21.2	25	2	4	1	91.2	86.7	5
-6	-1	1	67.3	68.2	192	12	2	1	21.5	22.1	201	1	4	1	77.9	74.2	190
-4	-1	1	144.6	131.0	6	11	2	1	27.9	29.6	196	0	4	1	111.1	103.3	186
-3	-1	1	41.8	40.2	1	10	2	1	21.4	25.7	16	-2	4	1	45.1	46.4	14
-2	-1	1	132.6	126.3	198	9	2	1	24.7	25.4	24	-3	4	1	13.7	19.0	335
-1	-1	1	36.8	36.3	187	8	2	1	41.3	41.2	189	-4	4	1	35.5	33.6	204
0	-1	1	115.0	114.0	7	7	2	1	58.0	57.6	193	-5	4	1	27.2	27.0	11
1	-1	1	63.3	63.6	6	6	2	1	24.2	25.4	6	-6	4	1	28.5	27.7	29
2	-1	1	33.8	27.7	210	5	2	1	52.4	51.5	16	-7	4	1	39.0	40.8	184
3	-1	1	83.7	73.7	188	4	2	1	33.7	34.1	183	-8	4	1	60.0	55.8	194
4	-1	1	119.7	111.3	5	3	2	1	55.1	54.4	197	-10	4	1	62.4	61.4	11
5	-1	1	73.3	71.6	8	2	2	1	34.3	29.7	357	-12	4	1	44.8	43.9	194
6	-1	1	21.9	25.9	200	1	2	1	41.6	34.8	20	-12	5	1	15.2	14.3	20
7	-1	1	41.7	41.3	197	0	2	1	19.4	14.9	161	-11	5	1	31.7	32.3	18
9	-1	1	57.6	58.9	11	-1	2	1	105.0	100.9	189	-10	5	1	25.9	28.9	188
11	-1	1	33.4	30.4	199	-2	2	1	44.9	36.6	192	-9	5	1	47.1	43.5	197
12	0	1	43.4	47.7	12	-3	2	1	48.9	44.1	17	-8	5	1	18.8	21.7	4
10	0	1	48.8	50.1	193	-4	2	1	82.1	73.8	7	-7	5	1	55.7	51.2	15
9	0	1	35.0	34.6	191	-5	2	1	123.3	115.5	186	-6	5	1	33.1	32.2	1
8	0	1	75.8	83.0	7	-6	2	1	70.5	65.6	190	-5	5	1	32.6	30.5	208
7	0	1	54.7	55.9	9	-7	2	1	44.3	40.5	11	-3	5	1	45.1	44.4	18
6	0	1	52.7	57.6	190	-8	2	1	53.0	48.1	14	-2	5	1	30.2	30.6	12
5	0	1	65.6	70.5	190	-10	2	1	34.5	33.0	201	-1	5	1	36.7	38.7	200
1	0	1	109.4	125.3	188	-11	2	1	15.6	22.2	5	0	5	1	120.5	117.0	185
-1	0	1	73.2	106.3	5	-12	2	1	40.0	38.9	15	1	5	1	89.6	85.7	7
-2	0	1	24.8	22.2	2	-11	3	1	48.2	43.9	196	2	5	1	65.3	62.2	10
-3	0	1	90.9	84.5	191	-10	3	1	13.1	20.2	184	3	5	1	67.4	64.3	188
-4	0	1	13.8	16.9	347	-9	3	1	30.6	29.7	24	4	5	1	44.1	43.2	197
-5	0	1	74.2	71.8	11	-8	3	1	18.7	20.2	11	6	5	1	55.8	52.5	13
-7	0	1	48.6	50.0	194	-7	3	1	15.6	18.5	224	7	5	1	21.4	20.0	190
-8	0	1	51.4	54.4	185	-6	3	1	60.5	58.3	187	8	5	1	46.0	44.0	197
-9	0	1	64.3	68.8	7	-5	3	1	57.1	50.0	14	10	5	1	26.4	26.4	24
10	0	1	32.9	37.1	13	-4	3	1	32.4	31.5	17	12	5	1	29.6	26.7	201
11	0	1	20.1	25.0	196	-3	3	1	166.4	152.4	185	12	6	1	19.3	15.9	0
12	0	1	32.0	35.8	195	-2	3	1	93.7	89.0	188	11	6	1	17.5	17.1	217
11	1	1	43.1	44.1	13	-1	3	1	28.8	31.2	16	9	6	1	44.2	42.6	14
10	1	1	17.9	21.9	14	0	3	1	82.5	76.6	10	7	6	1	27.2	25.6	206
-9	1	1	51.7	49.8	193	1	3	1	41.2	35.6	350	6	6	1	20.6	19.5	202
-8	1	1	57.0	56.4	190	2	3	1	110.5	101.4	189	5	6	1	37.8	35.1	17
-7	1	1	41.4	41.0	12	3	3	1	37.5	35.5	5	4	6	1	78.9	76.9	7
-6	1	1	98.8	90.6	7	4	3	1	81.6	76.0	11	3	6	1	51.7	48.5	192
-4	1	1	119.2	104.6	188	5	3	1	39.0	38.9	181	2	6	1	46.1	46.9	195
-3	1	1	29.7	26.6	12	6	3	1	86.0	81.7	190	0	6	1	41.3	41.4	19
-2	1	1	49.4	37.9	23	7	3	1	40.9	40.9	184	-1	6	1	54.6	53.0	186

CHAPITRE VI

Avant d'analyser nos résultats il s'avère nécessaire de résumer le contexte bibliographique de nos recherches, bien que les données structurales de la littérature sur les carbonates complexes soient très limitées.

I - POLYEDRES MOLECULAIRES DE COORDINANCE ELEVEE. ETUDE DES GEOMETRIES IDEALES

Plusieurs facteurs, dont le rôle a déjà été mis en évidence par Muetterties & Wright (1967) et Karraker (1970), conditionnent la formation des complexes possédant un atome central à coordinance élevée. Les plus importants d'entre eux sont d'une part la taille et la charge de l'atome métallique et d'autre part, la nature du ligand.

Aux atomes de grande taille et de charge importante vont correspondre des coordinances élevées (c'est notamment le cas des lanthanides et des actinides). Aux ligands compacts, bidentés et coplanaires dans lesquels les interactions oxygène-oxygène seront minimales (tels que nitrates, carbonates, oxalates) vont correspondre les structures les plus rigides.

Nous pouvons cependant noter dès maintenant que la recherche d'une coordinance élevée se fera parfois au détriment de la rigidité de la structure : il en est ainsi des peroxydes qui favorisent l'augmentation de la coordinance de l'atome central mais qui constituent un ligand à forte interaction oxygène-oxygène (1.41 Å).

a) Coordinance huit

Les formes géométriques idéales le plus fréquemment rencontrées dans les composés adoptant la coordinance huit sont le dodécaèdre de symétrie D_{2d}-$\bar{4}$2m et l'antiprisme carré de symétrie D_{4d}-$\bar{8}$2m (Fig. 12), proposées par les auteurs cités plus haut. Hoard & Silverton (1963) ont montré que les structures de $\left[Mo(CN)_8\right]^{4-}$ et $Na_4Zr(C_2O_4)_4.3H_2O$ présentent effectivement cette géométrie idéale. La similitude entre les deux

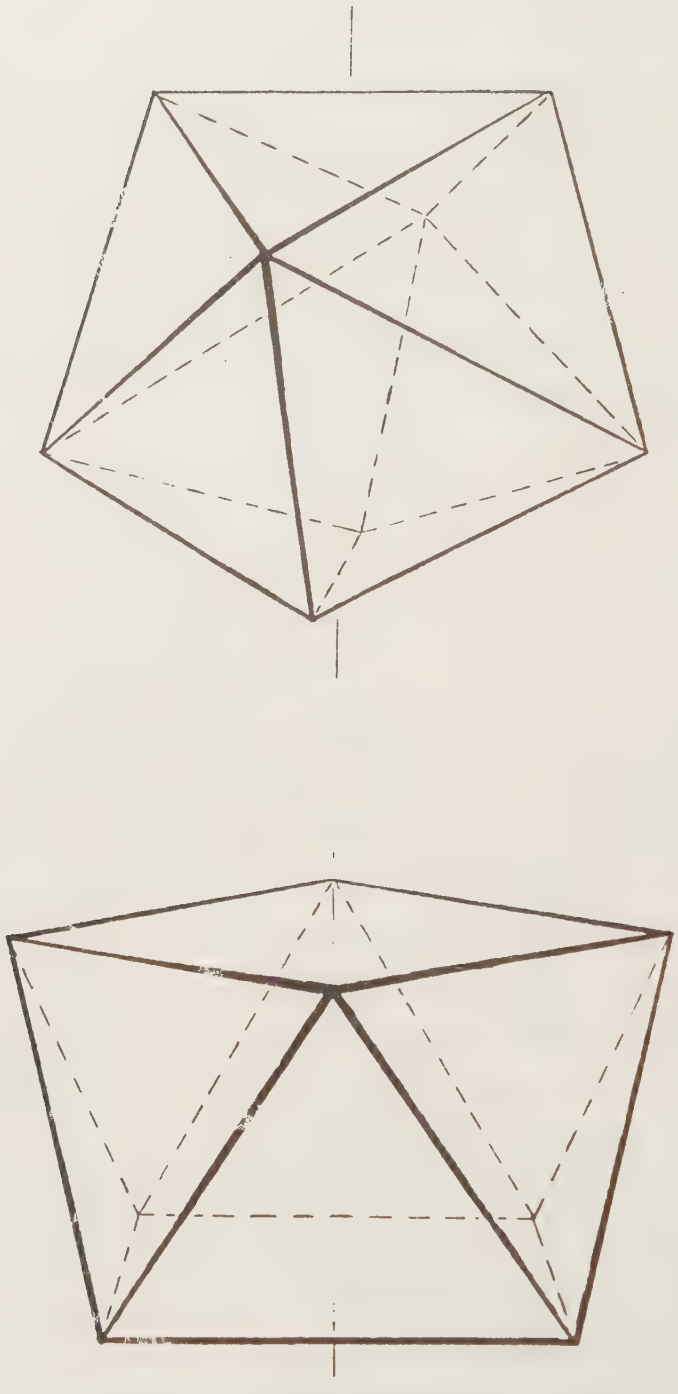

Fig.12.Dodécaèdre régulier et antiprisme carré

modèles est due au fait qu'une simple distorsion des deux faces carrées antiparallèles de l'antiprisme permet d'obtenir le dodécaèdre.

b) Coordinance dix

Pour une telle coordinance nous pouvons envisager une géométrie découlant logiquement des deux modèles précédents (Fig. 12). Il suffit d'implanter deux ligands suivant l'axe passant par les deux faces ou les deux arêtes opposées. Nous obtenons ainsi le modèle "antiprisme carré biterminé" proposé par Muetterties & Wright (1967), que nous appellerons "décahexaèdre irrégulier". Toutefois d'après ces auteurs, ce modèle logique est moins favorable que les modèles du prisme trigonal D_{3h} avec neuf ligands et de l'antiprisme pentagonal I_h avec douze ligands : il ne peut donc exister que comme un modèle déformé.

II - STRUCTURES DE COMPOSES DE COORDINATION POSSEDANT UNE GEOMETRIE IDEALE. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Parmi les structures, possédant un atome métallique octocoordiné et une géométrie dodécaèdrique ou antiprismatique carrée, qui ont été déterminées nous citerons les complexes dimères $K_6\left[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6\right].6H_2O$ et $(NH_4)_6\left[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6\right].3H_2O$, isomorphes entre eux et étudiés respectivement par Gorbunova, Kuznetsov & Kovaleva (1968) et Gorbunova, Novitskaya & Kuznetsov (1970). La structure de $Na_5\left[Sc(CO_3)_4\right].2H_2O$, établie par Zhdanova, Voronkov, Komissarova & Pyatenko (1971) est du même type. Les atomes de sodium adoptent en même temps une coordinance tétraèdrique régulière et une octaèdrique très déformée.

Dans le trihydrogénocarbonatoholmiate $Ho(H_2O)_4(HCO_3)_3.2H_2O$, étudié par Rohrbaugh & Jacobson (1974) la géométrie du holmium possède la symétrie déformée de l'"antiprisme carré biterminé".

Dans le complexe peroxydé $\left[C(NH_2)_3\right]_8\left[Ce_2(O_2)_2(CO_3)_6\right].2H_2O$ (Butman, Sokol, Porai-Koshitz & Pospelova, 1974), la coordinance du cérium est dix, mais la géométrie du polyèdre est imprécise (Fig. 13). C'est le cas aussi des complexes "nitrato" du thorium et du cérium $Th(NO_3)_4\left[(C_6H_5)_3PO\right]_2$ (Malik et Coll., 1973), $Ce(NO_3)_4\left[(C_6H_5)_3PO\right]_2$ (Mazhar et Coll., 1971), $Th(NO_3)_4.5H_2O$ (Ueki et coll., 1966) (discutés dans le chapitre III), pour lesquels il n'apparaît pas non plus de géométrie précise. Cette difficulté peut s'expliquer par le fait que les ligands, n'étant pas de même nature engendrent des distances M-O très différentes, qui provoquent des déformations importantes.

Dans un article récent (Akhtar & Smith, 1975) sur la structure de $K_4\left[Th(C_2O_4)_4\right].4H_2O$, le polyèdre de coordination du thorium est très proche de la symétrie idéale D_{4d} de l'"antiprisme carré biterminé". Les auteurs ont effectué des calculs théoriques dans le cas où le polyèdre engagerait cinq ligands bidentés n'intervenant chacun que dans la constitution d'une arête.

A partir de cette hypothèse les auteurs ont restreint les possibilité géométriques isomères au nombre de cinq, que l'on peut grouper en deux catégories. La première, qui offre trois possibilités, correspondrait à 2 arêtes pyramidales, 2 carrées et une équatoriale. La seconde, avec deux possibilités, se réduirait à 2 arêtes pyramidales et 3 équatoriales.

Parmi les structures qui relèvent d'un mode de liaison des groupes carbonates différent nous citerons $La_2(CO_3)_3.8H_2O$ (Shinn et Coll., 1968) et $Na_2Cu(CO_3)_2(H_2O)_3$ (Harlow et Coll., 1975). Dans le premier cas la décacoordinance du La est assurée par deux groupements CO_3 bidentés, deux monodentés et quatre molécules d'eau. Dans le deuxième cas l'hexacoordinance du Cu est assurée par un CO_3 bidenté, une molécule d'eau et une paire de carbonates monodentés et pontés cristallographiquement équivalents.

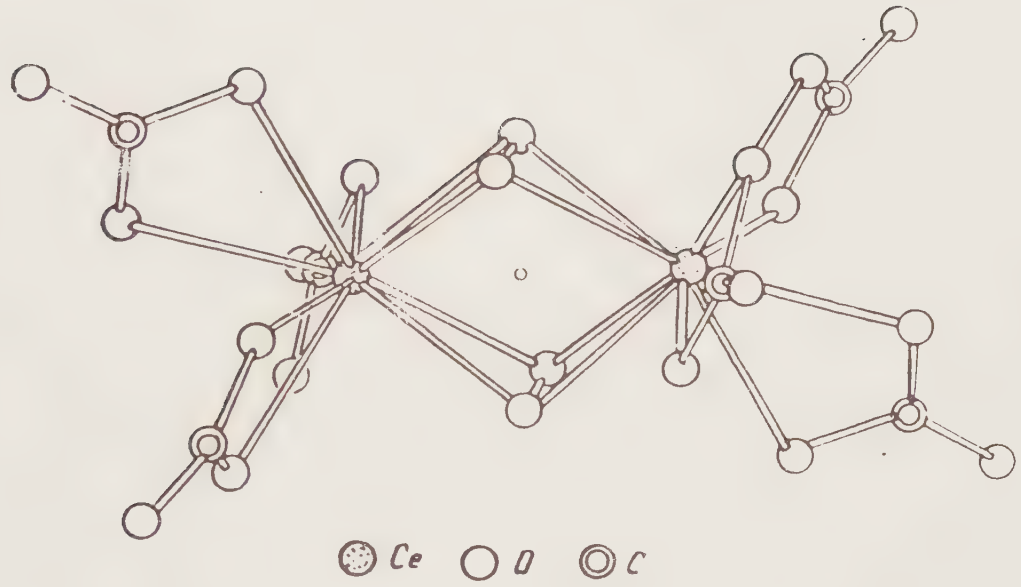

Fig.13.Environnement du cérium pour le composé $\left[C(NH_2)_3\right]_8\left[Ce_2(O_2)_2(CO_3)_6\right].2H_2O$ (D'après Butman, Sokol,Porai-Koshitz & Pospelova,1974).

III - INTERPRETATION DE NOUVELLES STRUCTURES A ATOME CENTRAL DECACOORDINE

Au cours de notre travail nous avons pu montrer effectivement l'existence d'un polyèdre irrégulier du type "antiprisme carré biterminé" autour de l'atome central de thorium ou de cérium. Ce polyèdre possède en effet deux faces O(5,1) O(3,1) O(4,1) O(2,3) et O(5,2) O(1,3) O(4,2) O(2,1) antiparallèles et deux sommets O(3,2) et O(1,2), formant des tétrons opposés (voir Fig. 3).

Il faut signaler que ce type de polyèdre est plus symétrique dans la structure des sels de guanidine que dans celle des sels de sodium. Comme nous l'avons indiqué dans la discussion des structures, les groupements guanidines se répartissent dans la maille de façon plus symétrique, adoptant même une répartition octaèdrique, à l'intérieur des octaèdres formés par les anions complexes. Ces derniers occupent les sommets d'un réseau centré et la structure peut présenter un pseudo centre de symétrie.

Par contre les cations Na^+ plus petits et par conséquent plus polarisants que les cations guanidinium déforment partiellement les groupements carbonates auxquels ils sont liés et, par là, l'ensemble de la structure. Leur répartition n'obeït d'ailleurs à aucune forme géométrique particulière dans la maille.

Le plus important reste à notre sens la confirmation par l'étude de nos structures d'une des cinq formes géométriques hypothétiques de Akhtar & Smith (1975) du polyèdre, avec deux arêtes pyramidales O(3,1) - O(3,2), O(1,2) - O(1,3) et trois équatoriales O(2,1) - O(2,3), O(4,1) - O(4,2) O(5,1) - O(5,2), occupées par des ligands bidentés (voir Fig. 3).

IV - CORRELATION ENTRE LES STRUCTURES ET LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Il nous a semblé intéressant d'étudier les propriétés physico-chimiques des composés dont nous avons déterminé la structure afin, éventuellement, de pouvoir faire des hypothèses sur les structures (encore inconnues) de composés voisins

dont les propriétés ont été établies.

IV - 1. Les propriétés physico-chimiques des composés de structures connues.

Les courbes de décomposition thermogravimétriques (Dervin et coll., 1973), ont montré que, aussi bien dans le cas des sels de sodium que dans celui des sels de guanidine, toutes les molécules d'eau sont éliminées en même temps. Nous l'avons contrôlé récemment à l'aide d'une thermo-balance "SETARAM" avec une croissance de température de 13°/heure. Ce résultat est compatible avec notre étude structurale qui a montré que toutes les molécules d'eau sont équivalentes et qu'il n'existe pas de liaison directe $M-OH_2$, qui aurait exigé une énergie plus grande pour être rompue. Par ailleurs les résultats de spectrométrie IR et Raman (Dervin, 1972), ont confirmé le caractère bidenté des groupes carbonates dans le cas des complexes du sodium. Par contre l'interprétation des spectres des sels de guanidine attesterait la présence de groupements CO_3 monodentés. Ceci est en contradiction avec notre étude structurale qui a prouvé le caractère bidenté des groupements CO_3 aussi bien pour les sels de sodium que pour ceux de guanidine.

On peut cependant penser que le degré d'hydratation élevé du sodium dans les composés solides permet de rapprocher plus surement l'étude des liaisons à l'état solide de celle qui peut être effectuée en solution. Au contraire l'environnement de la guanidine est selon toute vraisemblance très largement différent dans le cristal et en solution aqueuse.

Il serait intéressant, dans cette optique, de revoir et d'affiner les attributions de bandes de la spectrométrie IR, à la lumière de nos structures. Cette opération permettrait peut être de préciser le mode de liaison des groupements CO_3 avec l'atome central dans les tétra et tricarbonatothorates ou cérates que nous avons préparé, mais dont la qualité n'est pas suffisante pour réaliser une étude radio-cristallographique.

IV - 2. Hypothèses sur la structure des composés voisins de propriétés physicochimiques connues.

Comparons maintenant les courbes de décomposition thermogravimétrique de nos composés avec celles des autres complexes préparés au laboratoire, du type $\left[M(CO_3)_4\right]^{4-}$ et $\left[M(CO_3)_3\right]^{2-}$ dont l'étude structurale n'a pu être abordée en raison de l'absence de cristaux de bonne qualité.

La température de décomposition des groupements CO_3 dépend d'une part du mode de liaison des groupes CO_3 avec l'atome central (monodenté, bidenté ou ponté) et, d'autre part, de la nature du cation associé à l'anion complexe. On ne peut donc comparer que les sels de sodium entre eux et les sels de guanidine entre eux. Les courbes thermogravimétriques ont montré que l'élimination totale du CO_2 s'effectue à une température peu différente pour tous les composés de la même série : entre 230 et 310°C pour les penta , tétra et tricarbonates complexes associés à la guanidine, à 550°C pour les sels de sodium correspondants. La présence de groupes CO_3 monodentés se traduirait par un abaissement de la température de décomposition de plus de 100° (Fromage, 1968).

Il est très probable donc que les tri et tétracarbonates complexes de guanidine et de sodium possèdent, comme les pentacarbonates, des anions CO_3 "bidentés".

On comprend bien pourquoi la transformation en solutions de teneurs variables en CO_3^{2-} dans le cas des pentacarbonates solides en tétra et tricarbonates solides par forte agitation, (Dervin et coll., 1973) est beaucoup plus laborieuse dans le cas des carbonates complexes de Th et de Ce que dans celui des carbonates complexes de lanthanides (Fromage, 1968) qui présentent probablement des groupes CO_3 monodentés.

L'existence de liaisons bidentées, plus robustes que les liaisons monodentées, sur l'atome central et d'une structure à charpente tridimensionnelle compliquée explique que 72 heures soient nécessaires pour passer des pentacarbonatothorates et cérates (de sodium ou de guanidine) aux tétra et tricarbonates correspondants, alors qu'une telle transformation ne nécessite que 48 heures pour les sels de sodium et

moins de 24 heures pour les sels de guanidine des carbonato-lanthanidates.

Dans ce dernier cas la différence de temps de réaction peut être imputée aux liaisons hydrogène de la guanidine qui affaiblissent les liaisons $M-CO_3$, ce qui permet d'exclure a contrario la possibilité d'une liaison monodentée dans les pentacarbonatothorates et cérates pour lesquels le temps de transformation ne varie pas avec la nature des cations.

Il convient toutefois, vu le caractère limité des observations, de rester prudent dans les suggestions des modèles structuraux des tétra et tricarbonates complexes de thorium et de cérium.

En fait, pour progresser dans la voie des suggestions il est nécessaire de faire trois hypothèses complémentaires :

1°) l'atome central est décacoordiné ;

2°) les anions $\left[M(CO_3)_4(H_2O)_2\right]^{4-}$ et $\left[M(CO_3)_3(H_2O)_4\right]^{2-}$ peuvent être monomères en complétant leur coordinence respectivement par deux et quatre molécules d'eau. Cette hypothèse paraît être la plus probable car elle permet de conserver la structure décahexaèdrique de l'anion $\left[M(CO_3)_5\right]^{6-}$ sans déformation notable. Elle est, d'autre part, compatible avec les diagrammes de poudre de ces composés qui se sont révélés identiques pour les penta et tétra carbonatothorates de sodium $Na_6\left[Th(CO_3)_5\right],12H_2O$ et $Na_4\left[Th(CO_3)_4\right],7H_2O$ ainsi que pour les tétra et tricarbonatothorates de guanidine $\left[C(NH_2)_3\right]_4\left[Th(CO_3)_4\right],6H_2O$ et $\left[C(NH_2)_3\right]_2\left[Th(CO_3)_3\right],4H_2O$.

3°) Ces deux anions peuvent avoir une forme dimère par mise en commun respectivement de deux et quatre molécules d'eau : $\left[M_2(CO_3)_8(H_2O)_2\right]^{8-}$ et $\left[M_2(CO_3)_6(H_2O)_4\right]^{4-}$.

Cette dernière hypothèse permettrait d'envisager, dans le cas des tétracarbonates, une géométrie correspondant à deux polyèdres liés par une arête (voir Fig. 3). Dans le cas des tricarbonates on peut penser à une géométrie de deux polyèdres liés par une face (voir Fig. 3).

Il n'est pas exclu cependant que la structure de ces composés relève d'un modèle beaucoup plus compliqué mettant en jeu un mode de liaison des carbonates différent. C'est notamment le cas des structures $La_2(CO_3)_3.8H_2O$ (Shinn et coll., 1968) et $Na_2Cu(CO_3)_2(H_2O)_3$ (Harlow et coll., 1975).

CONCLUSION

Les deux séries isomorphes des carbonates complexes de thorium et de cérium

$\left[C(NH_2)_3\right]_6\left[Th(CO_3)_5\right].4H_2O$; $\left[C(NH_2)_3\right]_6\left[Ce(CO_3)_5\right].4H_2O$

$Na_6\left[Th(CO_3)_5\right].12H_2O$; $Na_6\left[Ce(CO_3)_5\right].12H_2O$

dont nous avons déterminé les structures cristallines, nous ont permis de mettre en évidence l'anion complexe $\left[M(CO_3)_5\right]^{6-}$ et de lui attribuer une forme géométrique "décahexaèdrique irrégulière" incluant des groupes carbonates bidentés. Un tel modèle "pentabidenté" à ligands identiques, est idéal pour la formation de cinq liaisons M-O bivalentes de même longueur.

Le modèle géométrique qui en découle est, ainsi que le laissait prévoir l'étude théorique de Akhtar & Smith (1975), "l'antiprisme carré biterminé" dont nous avons pu montrer qu'il n'existe que sous une forme irrégulière.

Nous avons également rattaché à la différence de taille (et donc de pouvoir polarisant) qui existe entre l'ion $\left[C(NH_2)_3\right]^+$ et l'ion Na^+, le caractère plus ou moins symétrique de leur répartition dans les structures correspondantes. Cette propriété devrait pouvoir être étendue à d'autres composés de la guanidine et du sodium et confirmer le caractère général de notre observation.

Les propriétés physico-chimiques de nos composés, dont l'étude a précédé la détermination structurale, corroborent en général nos conclusions. Le seul écart notable se situe au niveau de l'interprétation des spectres IR relatifs aux sels de guanidine. Nous pensons toutefois, vu la difficulté de cette interprétation, qu'elle serait grandement facilitée en étant reprise à la lumière de nos travaux et complétée par spectrométrie Raman en solution.

Enfin un certain nombre d'observations convergentes nous a permis, en l'absence de cristaux utilisables, d'émettre plusieurs hypothèses sur la structure des tétra et tricarbonates complexes.

Nous pensons pouvoir, même si une étude structurale restait impossible, progresser dans la vérification de ces hypothèses en augmentant le nombre des données physico-chimiques sur ces composés en particulier à l'aide d'analyse thermique différentielle et en affinant les attributions de bandes de la spectrométrie IR et Raman.

Nous espérons ainsi à l'avenir, par la combinaison des études structurales et (ou) physico-chimiques, pouvoir apporter une réponse complète aux problèmes posés par l'existence des carbonates complexes de lanthanides.

B I B L I O G R A P H I E

AKHTAR,M.N. & SMITH,A.J.(1975).B31,1361-1366. Acta Cryst.

BUTMAN,L.A., SOKOL,V.I., PORAI-KOSHITZ,M.A. & POSPELOVA,L.A. (1974). Second European Crystallographic Meeting, ... p. 353-354.

BUSING,W.R., MARTIN,K.O. & LEVY,H.A. (1963). ORFLS : a Fortran Crystallographic Least-Squares Program. Report ORNL-TM- 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak. Ridge Tennessee.

COOLEY,J.W. & TUKEY,J.W. (1965). Mathematics of computation, Vol. 19 , Avril, pp. 297-301.

CROMER,D.T., LARSON,A.C. & WABER,J.T. (1964). Acta Cryst. 17, 1044-1050.

DERVIN,J. & FAUCHERRE,J. (1973). Bull. Soc. Chim. Fr. N°11, 2930-2933.

DERVIN,J., FAUCHERRE,J., HERPIN,P. & VOLIOTIS,S. (1973). Bull. Soc. Chim. Fr. N°9-10, 2634-2637.

DERVIN,J.(1967).Ann. Univ. ARERS p. 23.

DERVIN,J. & FAUCHERRE,J.(1973).Bull. Soc. Chim. p. 2926.

DERVIN,J., FAUCHERRE,J. & PRUSZEK,H.(1974). Rev. Chim. Minérale p. 372.

DERVIN,J.(1972).Thèse.Reims.

FROMAGE,F.(1968).Thèse.Reims.

FAUCHERRE,J. & FROMAGE,F.(1964).Bull. Soc. Chim. p. 1244

FAUCHERRE,J., FROMAGE,F. & GOBRON,R.(1966).Rev. Chim. Minérale p. 953.

FIORINA,S., TARAVEL,B. & FROMAGE,F.(1974).Ann. Univ. ARERS p. 81.

FROMAGE,F.(1968).Ann. Chim. p. 457

FROMAGE,F. & FIORINA,S.(1969).C.R. Acad. Sci. p. 1511 et p. 1764.

FROMAGE,F. & MORGANT,A.(1967).Bull. Soc. Chim. p. 2611.

GORBUNOVA,YU.E., NOVITSKAYA,G.N. & KUZNETSOV,V.G. (1970). Zh. Strukt. kh. Vol. 11, N°3, 560-562.

GORBUNOVA,YU.E., KUZNETSON,V.G. & KOVALEVA,E.S. (1968). Zh. Strukt. kh. Vol. 9, N°5, 918-919.

HARLOW,R.L.&SIMONSEN,S.H.(1975).Acta Cryst.B31,1313-1318.

HOARD,J.L. & SILVERTON,J.V. (1963). Inorg.Chem.2,235.

International Tables for x-ray Crystallography. (1962). Birmingham : Kynoch Press.

KARRAKER,D.G. (1970. J.Chem.Educ.47,424.

KÖRBL,J., PRIBIL,R. & EMR,A. (1957). Coll. czech. chem., 22, 961.

LIFCHITZ,A. (1974). Acta Cryst. A 30, 86-92.

MALIK,K.M.A. & JEFFERY,J.W. (1973). Acta Cryst. B29, 2687-2692.

MANN,B. (1968). Acta Cryst. A 24, 321-324.

MAZHAR,U.H., CAUGLAN,C.N., HART,F.A. & VAN NICE,R. (1971). Inorg. Chem. Vol. 10, N°1, 115-123.

MUETTERTIES,E.L. & WRIGHT,C.M. (1967). Q.R.Chem.Soc.21,109.

ROHRBAUGH,W.J & JACOBSON,R.A. (1974).Inorg.Chem.13,N°11,2535.

ŠĆAVNIČAR,S. & PRODIĆ,B. (1965). Acta Cryst. 18, 698-702.

SHINN,D.B.& EICK,H.A.(1968).Inorg.Chem.7,N°7,1340-1345.

TARAVEL,B., FROMAGE,F., DELORME,P. & LORENZELLI,V. (1971). J. Chim. Phys. p. 715.

TARAVEL,B., FROMAGE,F., DELORME,P.(1973).J. of Molecular Struct. p. 483.

TREUIL,M. & VARET,J. (1973). Bull. Soc. Géol. Fr. t.XV, 506-540.

UEKI,T., ZALKIN,A. & TEMPLETON,D.A. (1966). Acta Cryst. 20, 836-841.

VOLIOTIS,S., FAUCHERRE,J. & DERVIN,J. (1972).C.R. Acad. Sci. p. 1163.

ZHDANOVA,T.A., VORONKOV,A.A., KOMISSAROVA,L.N. & PYATENKO, YU.A. (1971). Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol. 196, N°5, 1076-1079.